PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 10 — 15. Mai 1931 — Redaktionsschluß für Nr. 12 am 1. Juni 1931. — 32. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

K. W. F. Kohlrausch, Bericht über den Smekal-Raman-Effekt. S. 385.

Originalmitteilungen:

H. Greinacher, Ein einfacher Demonstrationsversuch über Wanderung und Raumladung von Luftionen. S. 406.

K. Sitte, Über die „Fortpflanzungsgeschwindigkeit" der Diffusion und ihre Messung. S. 410.

R. Sänger, Erwiderung auf die Bemerkung von L. Meyer über meine Notiz: „Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation von 1,2-Dichloräthan insbesondere unter Berücksichtigung der freien Drehbarkeit." S. 414.

Besprechungen:

F. Skaupy, Metallkeramik. S. 415.

E. Bloch, L'ancienne et la nouvelle théorie des Quanta. S. 416.

Tagesereignisse. S. 416.

Personalien. S. 416.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Bericht über den Smekal-Raman-Effekt.

Von K. W. Fritz Kohlrausch.

I. Historische Einleitung.

A. Smekal(1) gebührt das Verdienst als Erster vom Standpunkt der extremen Lichtquantentheorie aus mit aller Deutlichkeit auf die Möglichkeit jener Erscheinung hingewiesen zu haben, über die hier unter der Bezeichnung „Smekal-Raman-Effekt" (abgekürzt: S.R.E.) berichtet wird. Man denke sich, ein Molekül der Masse m im Energiezustand E_p und mit der Translationsgeschwindigkeit v werde von einem Lichtquant der Energie $h\nu$ und des Impulses $\frac{h\nu}{c}$ getroffen. Dann soll eine gewisse Wahrscheinlichkeit existieren, daß das Molekül durch den Zusammenstoß in den Energiezustand E_q übergehe und seine Geschwindigkeit gleichzeitig nach Richtung und Größe in v' ändere; dabei sollen Energie- und Impulssatz Gültigkeit haben. Dann folgt aus dem Energiesatz

$$\frac{m v^2}{2} + E_p + h\nu = \frac{m v'^2}{2} + E_q + h\nu'.$$

Unter Hinzunahme des Impulssatzes berechnet man leicht, daß dem Molekül für Zwecke der Änderung der Translationsenergie höchstens („gerader Stoß") der Bruchteil $k \cdot h\nu$ der einfallenden Energie zur Verfügung gestellt werden kann, wobei k gegeben ist durch:

$$k = \frac{2\alpha}{1+2\alpha} \simeq 2\alpha; \quad \alpha = \frac{1}{m}\cdot\frac{h\nu}{c^2} = \frac{\text{„Masse" des Lichtquants}}{\text{Masse des Moleküls}}.$$

Für sichtbares Licht und Moleküle als getroffene Körper wird $\alpha \simeq 10^{-9}$. Somit wird $\Delta\frac{m v^2}{2}$ vernachlässigbar und man erhält unabhängig von der Beobachtungsrichtung

$$E_p + h\nu = E_q + h\nu',$$

oder

$$\nu' = \nu - \frac{1}{h}(E_q - E_p).$$

In Worten: Das einfallende Licht ändert seine Richtung, es wird gestreut; unabhängig von der Richtung hat das Streulicht die Frequenz ν', die sich von der primären Frequenz unterscheidet um die „Verschiebung" $\Delta\nu$

$$\Delta\nu = \nu - \nu' = \frac{1}{h}(E_q - E_p) = \nu_{qp}, \qquad (1)$$

die größer, gleich oder kleiner als Null sein kann, je nachdem ob der Endzustand $E_q \gtrless E_p$ ist; man erhält „rotverschobene" („Stokes"sche), unverschobene („Rayleigh"sche), blauverschobene („anti-Stokes"sche) Streustrahlung. Für $\Delta\nu \neq 0$ spricht man von „Kombinationsstreuung"; $\Delta\nu$ selbst mißt Differenzen zwischen möglichen Energiezuständen des streuenden Systemes.

Über den Mechanismus des Streuvorganges kann eine solche nur auf Energie- und Impulsbilanzen zugeschnittene Überlegung naturgemäß nichts aussagen, daher auch nichts über Polarisations- und Intensitätsverhältnisse; bezgl. der letzteren ist allerdings noch ein Schritt weiter möglich. Die ganze Art der Denkweise schließt es in sich, daß die Intensität der Streustrahlung proportional der Zahl der eintretenden Streu-

prozesse, also der Zahl der Moleküle im Ausgangszustand zu erwarten ist. Vergleicht man nun speziell die Häufigkeit jener Prozesse, die zu einer gleichgroßen Verschiebung $\Delta\nu$ nach rot und blau führen und daher zu Übergängen $E_p \rightleftarrows E_q$ gehören, so kann man unter der plausiblen Annahme, daß die Übergangswahrscheinlichkeit nach beiden Richtungen gleich groß sei, sofort voraussagen, daß die Intensitäten I_b und I_r sich verhalten müssen wie die Zahl der Moleküle im Zustand E_q und E_p, d. i. nach dem Energieverteilungssatz wie:

$$\frac{I_b}{I_r} = e^{-\frac{h\Delta\nu}{kT}}. \qquad (2)$$

Eine Aussage, die aber, wie sich zeigt, noch etwas verfeinert werden muß.

Herzfeld (2), der versuchte, den extremen Standpunkt der „Nadelstrahlung" auch gegenüber jenen Erscheinungen (Brechung, Dispersion, Streuung) beizubehalten, deren Beschreibung bis dahin nur der klassischen Wellenanschauung möglich war, ergänzte die Smekalschen Energie-Überlegungen durch eine Vorstellung über den Mechanismus des Vorganges, die bereits einen wesentlichen Zug aller späteren Theorien besitzt: Durch das auftreffende Quantum wird ein Elektron so gehoben, daß die Systemenergie vom Ausgangspunkt E_p aus, vorübergehend in den „Zwischenzustand" $E_x = E_p + h\nu$ — Smekal (3) nennt solche Zwischenzustände, die nicht zu den ausgezeichneten stationären Zuständen der Bohrschen Energieschalen gehören, „metastationäre" Zustände — gelangt; hier hat das Elektron eine Verweilzeit von der Größenordnung $1/\nu$ (bei sichtbarem Licht etwa 10^{-15} sec, statt 10^{-8}, wie in den Bohrschen Niveaus) und fällt dann wieder zurück entweder in den Ausgangszustand E_p unter Abstoßung des ganzen Quantums $h\nu$ als Streustrahlung oder in einen andern Zustand E_q unter Abstoßung des veränderten Quantums $h\nu' = h\nu - (E_q - E_p)$. Daraus folgt sofort, daß wegen des Umweges des Elektrons über ein Zwischenniveau der in der Kombinationsstreuung scheinbar auftretende Übergang $E_p \rightarrow E_q$ nicht direkt beschritten wird und daher auch nicht „erlaubt" zu sein braucht; er kann in Emission oder Absorption verboten sein und kann sich doch in der Kombinationsstreuung durch die Energiedifferenz der erlaubten Übergänge $E_p \rightarrow E_x$, $E_x \rightarrow E_q$ bemerkbar machen.

Kramers-Heisenberg (4) haben dann 1925 ihre berühmte Dispersionsformel abgeleitet; die Einwirkung eines elektrischen Wechselfeldes auf ein Periodizitätssystem sowie dessen dadurch gestörtes elektrisches Moment wird klassisch bestimmt und dann der korrespondenzmäßige Übergang von den Eigenfrequenzen zu den Energieübergängen des Bohrschen Modelles gemacht. Alle späteren Ableitungen auf wellen- oder quantenmechanischer Grundlage sind zur gleichen Form der Dispersionsgleichung gelangt; näheres darüber in Abschnitt III.

So war die Theorie des S.R.E. grundsätzlich fertig, lange bevor der Effekt selber experimentell nachgewiesen werden konnte. Erst 1928 haben Raman-Krishnan (5) (erste Mitteilung datiert vom 16. II. 1928, erstes Linienspektrum am 28. II. 1928) und Landsberg-Mandelstam (6) (datiert vom 5. V. 1928) berichtet, daß es ihnen gelungen sei, den von Smekal vorausgesagten Effekt nachzuweisen; die russischen Forscher an Quarz, die indischen Forscher an einer größeren Anzahl von Körpern in allen Aggregatzuständen. Gleichzeitig meldeten sich auch französische Experimentatoren zu Wort (Rocard (7), Cabannes (8)), die über ihre Voraussage des Effektes und über diesbezügliche allerdings vergebliche Versuche berichteten. — Vielleicht darf der Referent diesem historischen Überblick noch den Hinweis anfügen, daß E. Lommel (9) bereits 50 Jahre früher aus der Theorie der erzwungenen Schwingungen eines anharmonischen gedämpften Oszillators mit der Eigenfrequenz ω die Notwendigkeit des Auftretens von Frequenzen $\nu \pm \omega$ beim Bestrahlen mit Licht der Frequenz ν abgeleitet und diese Theorie zur Erklärung gewisser Fluoreszenzerscheinungen, „deren Farbe von der Natur des Körpers sowohl als von der Frequenz des erregenden Lichtes abhängt" herangezogen hatte.

Ein wie großes Interesse dieser neue Effekt — um die Bekanntmachung in breiten Kreisen hat sich Pringsheim (10) durch einen ausgezeichneten Artikel Verdienst erworben — in der wissenschaftlichen Welt hervorgerufen hat, geht wohl am besten aus der Feststellung hervor, daß ein ausführlicher Literaturnachweis mehr als 400 einschlägige Mitteilungen zitieren müßte; der vorliegende Bericht muß sich auf die gedrängte Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse und Arbeiten beschränken.

II. Experimenteller Überblick.

a) Experimentelle Technik.

Es ist überraschend, daß in einem Zeitalter, wo man glaubt der Natur nur bei äußerster Steigerung der apparativen Leistung Neues ablauschen zu können, ein Effekt gefunden wird, der mit so überaus einfachen Hilfsmitteln tiefgehende Aussagen über den Aufbau der Elementargebilde (Moleküle) zu gewinnen gestattet. Man benötigt zum Experimentieren einen Spektrographen mittlerer Güte, wie ihn wohl jedes

Laboratorium besitzt, eine günstig montierte Quecksilberdampflampe und eine auch ohne geschulte Kräfte herstellbare Zusatzanordnung, die den zu untersuchenden Körper dem *Hg*-Licht aussetzt und das seitlich gestreute Licht — alles mit möglichst guter Lichtausbeute, denn das Streulicht ist sehr schwach — dem vor sonstigen Licht geschützten Spektrographen zuführt.

Als Lichtquelle werden in Amerika außer der *Hg*-Lampe auch eigens konstruierte Heliumröhren verwendet [Wood (11)]; in Europa werden diese anscheinend nicht im Handel geführt. Gelegentlich (12) wird auch der *Cd*-Bogen verwendet, doch scheint dies Schwierigkeiten zu haben. Verlangt wird von der Lichtquelle außer Betriebssicherheit und Lebensdauer erstens ein diskontinuierliches Spektrum, zweitens möglichste Intensität, drittens eine äußere Form, die ihr Heranbringen auf größte Nähe an die streuende Substanz gestattet.

Als Spektrographen genügen im allgemeinen solche für den sichtbaren Spektralteil und mit mittlerer Dispersion. Für spezielle Zwecke können natürlich auch hohe Anforderungen an das Instrument auftreten; z. B. für die Untersuchung der besonders lichtschwachen Streuung an Gasen Anforderungen an die Lichtstärke und Verlegung des untersuchten Lichtes in den ultravioletten Spektralteil, wo die Ausbeute an Streustrahlung merklich ($I_s \sim \nu^4$) günstiger ist; bei Untersuchung organischer Substanzen ist wegen der meist vorhandenen photochemischen Empfindlichkeit die kurzwellige Erregung gewöhnlich zu vermeiden. Für die Untersuchung von Feinstrukturen (Rotationsstreuspektren) wird man auf Instrumente hoher und höchster Dispersion angewiesen sein.

Für viele Zwecke ist es wünschenswert, manchmal notwendig, bestimmte Spektralbezirke aus dem Erregerlicht zu entfernen: z. B. den violetten Teil bei Bestrahlung lichtempfindlicher Substanzen; oder das recht störende kontinuierliche Spektrum, das die *Hg*-Dampflampe insbesondere im heißen Zustand liefert. (Breites Band zwischen $\lambda = 4360$ und 4800 Å, mit Maximum bei 4500 Å.) Bezüglich der hierzu als Filter verwendbaren Substanzen sei auf Weigert (optische Methoden der Chemie, Akad. Verl. Ges.) und auf Wood (11) verwiesen.

Der Aufbau der ganzen Apparatur richtet sich natürlich nach den zu verfolgenden Versuchszielen; er ist anders bei Untersuchung von Gasen, anders für die Untersuchung kleiner Kriställchen, anders für sehr tiefe (verflüssigte Gase) oder sehr hohe Temperaturen. Diese Variationen im einzelnen zu beschreiben ist hier nicht der Platz. Es muß genügen zwei Beispiele zu bringen, die typisch sind für die apparative Durchführung und zwischen denen alle Übergänge möglich sind.

Der erste Typus entspricht jenen Anordnungen, die seit langem für die Beobachtung des unzerlegten Streulichtes verwendet wurden, nur unter Hinzunahme eines Spektrographen; er ist relativ ungünstig für die Lichtausbeute, hat aber in anderer Hinsicht Vorteile (leichtes Anbringen

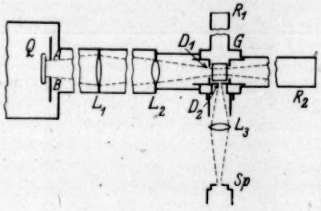


Fig. 1. „Klassische" Anordnung nach Landsberg-Mandelstam (13).

von Filtern, leichteres Vermeiden falschen Lichtes, Möglichkeit extremer Temperaturen der Streusubstanz ohne Gefahr für die Lichtquelle und den Spektrographen usw.). Als Beispiel für diese Anordnung, die von den Experimentatoren als „klassische" bezeichnet wird, sei die von Landsberg-Mandelstam (13) verwendete angeführt (Fig. 1). Die Linsen L_1 und L_2 entwerfen ein verkleinertes reelles Bild des *Hg*-Bogens Q in dem zu untersuchenden Körper; die Linse L_3 entwirft mit Hilfe des um 90° gestreuten Lichtes ein reelles Bild davon auf dem Spektrographenspalt. Durch passende Diaphragmen (z. B. D_1 und D_2) und durch Totlaufen des Lichtes in geschwärzten Ansätzen kann falsches Licht weitgehend vermieden werden, wie es z. B. für quantitative Intensitätsmessungen nötig ist. [Über eine Spezialausführung vgl. z. B. Ziemecki (14).]

Als Beispiel für den merklich lichtstärkeren zweiten Typus, dessen Prinzip auf Anregungen

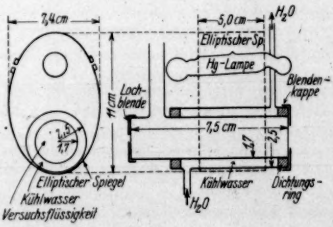


Fig. 2. Woodsche Anordnung nach Dadieu-Kohlrausch (15).

Woods (11) zurückgeht, sei die Anordnung skizziert, die sich im Laboratorium des Refe-

renten (15) durch Jahre aufs beste bewährt hat. Der Leuchtkörper der *Hg*-Lampe wird der horizontalen Achse des Flüssigkeitsgefäßes parallel gelegt; beide werden von einer innen spiegelnden elliptischen Fläche so umschlossen, daß ihre Achsen in die Brennlinien zu liegen kommen. Das Flüssigkeitsgefäß ist von einem koaxialen Glasmantel für durchströmendes Kühlwasser umschlossen. Die Achse des Kollimatorrohres wird in die Achse des Gefäßes justiert, der Spalt ohne Zwischenoptik tunlichst nahe an den rechten Abschluß des Gefäßes gebracht; diese seitlichen Abschlußwände sind säurefest angekittete schlierenfreie Glasplatten. Wird das „Kühlwasser" vorgewärmt, so sind Temperaturen zwischen 6 und 80° herstellbar. Zwischen Kühlrohr und Flüssigkeitsgefäß kann ein Zwischenmantel für Filterflüssigkeiten angebracht werden.

Diese Anordnung hat den oft sehr großen Vorteil, mit kleinen Substanzmengen auskommen zu können. Wenn man, wie Dadieu (16) vorgeschlagen hat, dafür sorgt, daß zwischen Flüssigkeitsgefäß und dem nächsten Glasmantel ein dünner Luftmantel ausgespart bleibt, dann „sieht" der Spektrographenspalt wegen Totalreflexion nichts als nur den Gefäßinhalt. In diesem Luftmantel kann ferner eine Heizspirale angebracht werden, die Temperaturen bis 200° zu erreichen gestattet. Mit dieser, nur 2,5 cm³ benötigenden Dadieuschen „Kleinanordnung" (Fig. 3) können

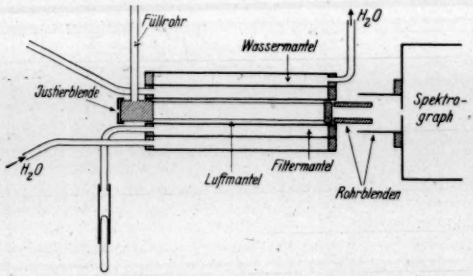


Fig. 3. Dadieus (16) „Kleinanordnung" für 2,5 cm³ Flüssigkeit.

einwandfreie Streuspektren (kleine Spalthöhe!) in einigen Stunden erhalten werden; die untere Grenze der nötigen Substanzmenge dürfte damit noch nicht erreicht sein. Die Anforderungen an richtige Justierung und Zentrierung sind dabei allerdings viel höhere.

Bezüglich der Anordnung für Gase sei verwiesen auf Wood (17) und Rasetti (18, 19), für verflüssigte Gase auf Daure (20) und Mc Lennan (21), für Kristallpulver auf Gerlach (22), Bär (23), Menzies (24) und Krishnamurti (25), ohne daß damit die einschlägige Literatur erschöpft wäre. — Insbesondere sei ein Kniff Rasettis (19) erwähnt: um die unmittelbar neben der unverschoben gestreuten *Hg*-Resonanzlinie $\lambda = 2536$ Å gelegene Rotationsstreulinien nicht durch die Überexposition der Primärlinie zu verdecken, wurde diese durch Füllen des Kollimators mit *Hg*-Dampf mehr oder weniger absorbiert.

b) Die Struktur des Streuspektrums.

Man denke sich mit einer der obigen Anordnungen ein Streuspektrum photographiert, wozu je nach der Lichtstärke der Apparatur und dem

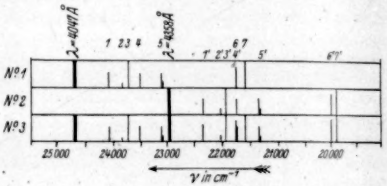


Fig. 4. Struktur eines Streuspektrums.

Streuvermögen der Substanz etwa 1—100 Stunden nötig sind; die Lage der Linien auf der entwickelten Platte werde mit dem Meßmikroskop ausgemessen und es sei mit Hilfe einer Eichkurve oder mit Hilfe eines auf derselben Platte aufgenommenen Vergleichsspektrums für jede der Streulinien die zugehörige absolute Frequenz (sie wird üblicherweise in Wellenzahlen pro cm angegeben) berechnet worden. Die Struktur dieses auf Frequenzen umgerechneten Streuspektrums sei an Hand der schematischen Fig. 4 kurz besprochen, die sich auf Benzol als Streusubstanz bezieht. Angenommen, es wären durch geeignete Filter alle Erregerlinien aus dem *Hg*-Licht entfernt worden bis auf $\lambda = 4047$ Å; man erhielte Spektrum Nr. 1 mit der überexponierten und verbreiterten Primärlinie, die rechter Hand von den Trabanten 1 bis 7 begleitet ist (Rotverschiebung; in manchen Fällen insbesondere bei Halogenderivaten treten auch links der Erregerlinie um gleiche Abstände nach blau verschobene Linien auf). Angenommen, aus dem Primärspektrum seien alle Linien bis auf $\lambda = 4358$ weggefiltert; dann erhielte man Spektrum Nr. 2, wieder mit überexponierter unverschobener gestreuter Primärlinie, rechter Hand begleitet von 7 Trabanten in derselben relativen Lage wie in Spektrum 1, so daß durch gegenseitige Verschiebung von Nr. 1 und 2 alle Trabanten zur Deckung kämen, wenn die Erregerlinien sich

decken. Wären endlich aus dem Erregerlicht alle Linien bis auf $\lambda = 4047$ und $\lambda = 4358$ weggeschafft, dann erhielte man Spektrum 3, das einfach eine Superposition von 1 und 2 darstellt. — Umgekehrt hat man daher aus einem Streuspektrum der Form Nr. 3 (Reproduktionen solcher Spektren z. B. in dies. Zeitschr. **30**, 384, 1929), das oft bis zu 60 und mehr Streulinien enthält durch Rechnung (Vergleich der auftretenden Differenzen) die Komponenten Nr. 1, Nr. 2 usw., die untereinander identisch sind, zu ermitteln („Zuordnung"). Ein solches durch Zahl, Lage und Intensitätsverhältnisse der Trabanten charakterisiertes „Ramanspektrum" ist typisch für das streuende Molekül. Der Vorgang der Zuordnung, der nicht immer eindeutig ist, wird sehr erleichtert, wenn neben einer Aufnahme mit ungefiltertem Licht eine solche mit gefiltertem Licht zum Vergleich vorliegt und wenn darauf geachtet wird, daß zur selben Verschiebung nicht nur Gleichheit von $\Delta\nu$ sondern auch Gleichheit (oder Ähnlichkeit) in Intensität und Aussehen der Linie, eventuell der Polarisation zu verlangen ist. Näher kann hier auf diese Fragen der Methodik nicht eingegangen werden.

c) Allgemeine Versuchsergebnisse.

Die meisten der im folgenden zusammengestellten allgemeinen Aussagen über den S.R.E. sind, mindestens qualitativ, in den ersten ausführlichen Publikationen Ramans (26) und seiner Mitarbeiter mit aller Klarheit herausgearbeitet und ausgesprochen worden; diese Arbeiten sind mustergültige experimentelle Analysen eines neuen Effektes. Die einzelnen Aussagen werden im allgemeinen noch in den folgenden Abschnitten näher behandelt; wo das nicht der Fall ist, ist schon an dieser Stelle auf Spezialarbeiten über den betreffenden Gegenstand verwiesen.

1. Die unverschobene Streustrahlung weist eine im allgemeinen unsymmetrische, die längerwellige Seite bevorzugende Verbreiterung auf, die nicht allein auf Überexposition zurückzuführen ist. Bei geeigneten Substanzen (kleines Trägheitsmoment bei Rotation des Moleküls) löst sich ein Teil dieses Kontinuums bei flüssigem sowohl als gasförmigem Zustand der Substanz in eine Anzahl äquidistanter Linien auf; die Verschiebung $(\Delta\nu)'$ dieser Linien steht in einfacher Beziehung zu den Rotationsfrequenzen (im fernen Ultrarot) des Moleküles. Näheres in Abschnitt V. Ein anderer, engerer Bereich dieser Verbreiterung scheint sich bei festen und flüssigen Körpern auf eine Art Modulation des einfallenden Lichtes durch Überlagerung der elastischen Wärmewellen zurückführen zu lassen (Abschnitt IV). Ein dritter Teil stammt von Überexposition. Ob damit alle Ursachen der Verbreiterung der Grundlinien erschöpft sind, ist fraglich.

2. Die um verschiedene Beträge gegen die Grundlinie verschobenen „Ramanlinien" weisen Werte dieser Verschiebung $\Delta\nu$ auf, die mit den Schwingungsfrequenzen (nahes Ultrarot) der Atome im Molekül gegeneinander zunächst der Größenordnung nach übereinstimmen. Ober- und Kombinationstöne kommen nur äußerst selten vor.

3. Die Streustrahlung mit den Verschiebungen $(\Delta\nu)'$ und $\Delta\nu$ sind inkohärent. Anfänglich anders geartete Befunde Ramans und spätere Angaben von Pokrowski-Gordon (27) dürften durch die Versuche insbesondere von Ramdas (28), Ziemecki, Narkievicz (29), Placzek (30) als vorläufig widerlegt anzusehen sein. Demnach ist die Intensität der Linien cet. par. der Zahl der Moleküle, also im wesentlichen der Dichte proportional und nicht, wie die klassische Streuung (Grundlinien), der Dichteschwankung; daher sind die Grundlinien in Kristallen relativ schwach, die Ramanlinien stark und in Gasen ist es umgekehrt.

4. Der für eine bestimmte Substanz und bestimmte Linien auftretende Wert $\Delta\nu$ ist völlig unabhängig von dem Wert der Erregerfrequenz; er ist auch — aber nur in grober Näherung — nahezu unbeeinflußt durch Nachbarmoleküle, also nahe von gleichem Wert in verschiedenen Aggregatzuständen, in verschiedenen Lösungen oder Mischungen (ungestörte Superposition der Spektren), bei verschiedenen Temperaturen; vorausgesetzt natürlich, daß nicht durch diese Umstände die Schwingungsmöglichkeit überhaupt (Dissoziation) verloren geht. (Näheres in Abschnitt VII.)

5. Der Polarisationszustand ist im allgemeinen von Linie zu Linie verschieden, ist unabhängig von der Erregerfrequenz und für die betreffende Schwingungsform des Moleküles charakteristisch. Bei Kristallen kann der beobachtete Depolarisationsgrad von der Orientierung des Kristalles relativ zu Einstrahlungs- und Beobachtungsrichtung abhängen. Der Depolarisationsgrad kann größer oder kleiner sein als der der Grundlinien; ein Fall scheint gesichert, wo er überraschenderweise größer als 1 ist [Bhagavantam (31) an SO_3]. (Zahlenangaben in Abschnitt VIII.)

6. Die relative Intensität der nach blau bzw. rot verschobenen „homologen" Linien ist im wesentlichen durch das Verhältnis der Zahl der Moleküle in den betreffenden Ausgangszuständen also durch die Energieverteilung nach Gl. 2 bestimmt und ist daher temperaturabhängig. Die Intensität eines bestimmten um $\Delta\nu$ verschobenen Trabanten wächst mit der vierten Potenz der Erregerfrequenz, ebenso wie die Intensität der

Grundlinien; daher bleibt das Intensitätsverhältnis von Trabant zu Grundlinie nahe unabhängig von der spektralen Lage. Der Einfluß der Temperatur auf dieses Verhältnis entspricht ungefähr den Erwartungen, die aus Inkohärenz bzw. Kohärenz beider Streutypen zu folgern sind (vgl. Abschnitt VI).

7. Die Verschiebungen $\Delta\nu$ können der Größe nach mit den Frequenzen der ultraroten Absorptionsbanden übereinstimmen, müssen es aber nicht. Z. B. machen sich die im Absorptionsspektrum nicht auftretenden „inaktiven" Schwingungen im Ramanspektrum meist sehr stark bemerkbar, während umgekehrt manchmal ultrarote Absorptionsstellen im Streuspektrum nicht oder nur schwach angedeutet vorkommen.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß die Aussagen des eigentlichen S.R.E. sich auf die dem Molekül eigentümlichen Rotations- und Schwingungsfrequenzen beziehen; das sind Aussagen, die im wesentlichen und in mancher Beziehung mit mehr Einzelheiten, auch der Ultrarot- und Bandenspektroskopie entnommen werden können. Die außerordentlich einfache experimentelle Technik beim S.R.E. und die Eindeutigkeit und relativ leichte Lesbarkeit der Ergebnisse ermöglichen es aber, mit seiner Hilfe schneller und sicherer jenen ersten Überblick über die Tatsachen zu gewinnen, der für eine rationelle experimentelle und theoretische Bearbeitung der Feinstruktur des Objektes nötig ist und ihr vorauszugehen pflegt.

III. Theoretischer Überblick.

a) Klassische Theorien.

Nach der klassischen, für die Rayleighstreuung mit Erfolg angewendeten Vorstellung kommt die unverschobene Streustrahlung dadurch zustande, daß durch das elektrische Wechselfeld des Erregerlichtes im streuenden Molekül ein Dipolmoment $\mathfrak{m}$ induziert wird, das in erzwungener Schwingung nach den Gesetzen der Elektrodynamik eine gleichfarbige, kohärente Streustrahlung aussendet. Der Anisotropie des Moleküles wird dadurch Rechnung getragen, daß drei zueinander senkrechte Richtungen mit ausgezeichneten Werten der Polarisierbarkeiten eingeführt und alle räumlichen Orientierungen des Moleküles, zufällig verteilt, zugelassen werden. Es handelt sich, wenn man auf den gleichen Grundgedanken auch die Entstehung der verschobenen Streustrahlung zurückführen will, nun darum einen Mechanismus zu finden, demzufolge nicht nur gleichfrequente Momente $\mathfrak{m}(\nu)$ sondern auch Momente $\mathfrak{m}(\nu \pm \omega_i)$ induziert werden, wobei die ω_i Eigenfrequenzen des ungestörten Moleküles sind. Wie bereits erwähnt, fand bereits Lommel (9) einen solchen Mechanismus, indem er die Eigenschwingungen ω_i des Moleküles als anharmonisch ansetzte. Schaefer (32) verwies darauf, daß im Falle eines asymmetrischen Gesetzes für die rücktreibende Kraft der quasielastischen Bindung im Streulicht solcher Moleküle die unverschobene Frequenz ν der Intensität nach in erster, die Kombinationsfrequenzen $\nu \pm \omega_i$ in zweiter und die Obertöne $\nu \pm 2\omega_i$ in dritter Ordnung zu erwarten seien, wobei die Ordnungen der Kombinationsfrequenzen durch Potenzen des kleinen Asymmetriekoeffizienten im Kraftgesetz bestimmt sind.

Cabannes-Rocard (33) sind bei ihrer vollständig (für zweiatomige Moleküle) durchgerechneten Theorie etwas anders vorgegangen; bei ihnen überlagert sich über die induzierte Schwingung die durch andere Ursachen (Temperaturstöße, variable molekulare Nachbarfelder usw.) erregte Eigenschwingung bzw. Rotation des Moleküles. Sind z. B. nur zwei solche innere Frequenzen, eine Rotationsfrequenz ω_r und eine Schwingungsfrequenz ω_s vorhanden, so wären im Streulicht zu erwarten die Grundlinie ν und die Ramanlinien $\nu \pm 2\omega_r$, $\nu \pm \omega_s$, $\nu \pm (\omega_s \pm 2\omega_r)$. Die Autoren rechnen auch für das anisotrope zweiatomige Molekül die zueinander rechtwinkligen Komponenten des Streulichtes und erhalten eine ganze Reihe von Aussagen, die mit den experimentellen Ergebnissen wenigstens halbquantitativ übereinstimmen. Vor allem sei verwiesen darauf, daß die Rotationsfrequenzen sich nicht durch $\nu \pm \omega_r$, sondern ganz in Übereinstimmung mit Auswahlprinzip und Erfahrung durch $\nu \pm 2\omega_r$ in diesem „Schwebungsphänomen" bemerkbar machen. Und doch kann der Grundgedanke, die Überlagerung beider Frequenzen ν und ω_i infolge verschiedener aufgedrückter Kräfte, nicht richtig sein; sonst müßten z. B. die Ramanlinien in den bei tiefen Temperaturen verflüssigten Gasen sehr schwach werden, was nicht der Fall ist.

Endlich kann man, so wie dies L. Brillouin (34) getan hat, die Lichtstreuung mindestens in festen und flüssigen Körpern und bei genügend hohen Temperaturen auf eine regelmäßige Reflexion an den räumlich periodischen Dichteschwankungen zurückführen, die durch die thermisch-elastischen Wellen, die den Körper nach allen Richtungen durchkreuzen, hervorgerufen werden. Solange die betreffende, für die Reflexion günstige räumliche Dichtekonfiguration als zeitlich konstant während der Dauer des Streuprozesses angesehen werden kann, erhält man das Rayleigh-Einsteinsche Gesetz für die unverschobene Strahlung. „Günstig" liegen die Verhältnisse, wenn die elastische Welle eine solche Wellenlänge Λ und solche Richtung $\frac{\varphi}{2}$ sowohl gegen die Einfalls- als Beobachtungs-

richtung hat, daß ganz in Analogie mit dem Braggschen Gesetz

$$2\,\Lambda \sin\frac{\varphi}{2} = \frac{\lambda}{n}$$

ist, wenn n den Brechungsexponenten und $\frac{\lambda}{n}$ die Wellenlänge des Erregerlichtes im betreffenden Medium bedeutet. Werden die Frequenzen der elastischen Wellen aber so schnell, daß die Änderung der räumlichen Dichteverteilung während der Zeit der Wechselwirkung mit dem Licht nicht vernachlässigt werden kann, dann drückt sich diese Mediumsfrequenz der gestreuten Primärstrahlung auf und man erhält als Streufrequenz:

$$\nu' = \nu\left(1 \pm 2\,\frac{v}{c}\sin\frac{\varphi}{2}\right), \qquad (3)$$

worin v und c Schall- und Lichtgeschwindigkeit, φ den Beobachtungswinkel bedeutet. Die Verschiebung $\nu' - \nu = \Delta\,\nu$ hängt hier noch vom Beobachtungswinkel ab und ist für $\varphi = 90^0$ und $\lambda = 4358$ Å von der Größenordnung Hundertstel Angström oder Zehntel cm^{-1}. Wenn endlich — und hier setzt die Theorie von Mandelstam-Landsberg-Leontowitsch (35) ein — für die Mediumwellen die ultraroten Zweige (Bornsche Terminologie) des elastischen Gitterspektrums herangezogen werden, dann sind diese Frequenzen praktisch unabhängig von der Wellenlänge Λ und die Abhängigkeit der Verschiebung $\Delta\,\nu$, die nun von ultraroter Größenordnung wird, von der Beobachtungsrichtung verschwindet. Die quantenmechanische Formulierung dieser Theorie findet man bei Tamm (36).

b) Die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel.

Ganz ebenso wie bei der klassischen Vorstellung wird angenommen, daß durch die ankommende Welle das System gestört wird und seinerseits Sekundärwellen aussendet; der Unterschied besteht nur in der Berechnung des strahlenden elektrischen Momentes, das bei Kramers-Heisenberg klassisch bestimmt und durch korrespondenzmäßigen Übergang auf den Quantenstandpunkt übertragen bzw. in den neueren Theorien direkt als Störungsproblem quanten- oder wellenmechanisch gerechnet wird und dann statt der klassischen Eigenfrequenzen und „Oszillatorstärken" die Energieübergänge und Übergangswahrscheinlichkeiten enthält.

Es seien E_p, E_q, E_x drei Energieniveaus des streuenden Systems (Moleküls), von denen E_x sowohl mit E_p als mit E_q kombinieren kann (Fig. 5); es sei $E_x - E_p = h\,\nu_{xp}$, $E_x - E_q = h\,\nu_{xq}$, $E_p - E_q = \pm\, h\,\nu_{pq}$ je nachdem $E_p \gtrless E_q$; für $E_p = E_q$ wird daher $\nu_{pp} = 0$. Wird in diesem System durch eine monochromatische (ν) polarisierte Welle eine Streustrahlung der Frequenz $\nu + \nu_{pq}$ erregt, wobei $\nu_{pq} \gtrless 0$ sein kann (blauverschobene, unverschobene, rotverschobene

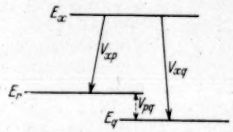


Fig. 5.

Linie), dann ist dieselbe nach klassischer Anschauung auf ein induziertes Dipolmoment zurückzuführen, dessen Amplitude mit $\mathfrak{m}_{pq}$ bezeichnet werde und mit der Gesamtstreuung S_{pq} pro Zeiteinheit zusammenhängen muß nach

$$S_{pq} = \frac{64\,\pi^4}{3\,c^2}\,(\nu + \nu_{pq})^4 \cdot |\mathfrak{m}_{pq}|^2. \qquad (4)$$

Für $\mathfrak{m}_{pq}$ wird nun nach den verschiedenen Berechnungsmethoden übereinstimmend ein Ausdruck gefunden von der Form:

$$\mathfrak{m}_{pq} = \frac{e^2\mathfrak{E}}{2\,h}\sum_x A_{px}\,A_{xq}\left[\frac{1}{\nu_{xq} + \nu} - \frac{1}{\nu_{px} + \nu}\right]. \qquad (5)$$

Die beiden Ausdrücke (4) und (5) gelten in dieser einfachen Form nur für isotrope Moleküle; für anisotrope muß das induzierte Moment für jede der drei Hauptachsen der optischen Polarisierbarkeit getrennt berechnet werden, wobei sich auch die Depolarisation der Streustrahlung ergibt. In Gl. (5) kommt die Indexkombination pq bzw. der Übergang $E_q \rightleftarrows E_p$ überhaupt nicht vor und es spielt keine Rolle, ob er „erlaubt" ist oder nicht. Die Summe ist über alle im System möglichen Zwischenniveaus, die sowohl mit E_p als E_q kombinieren können, zu erstrecken.

Allgemein sagen die Gl. (4) und (5) aus: Die Intensität der Streustrahlung ist proportional $(\nu + \nu_{pq})^4$, proportional der Erregerintensität, gemessen durch $\mathfrak{E}^2$, und bei Inkohärenz prop. mit N_p der Zahl der streuenden Systeme im Ausgangszustand E_p. Damit irgend ein Glied der Summe in Gl. 5 zur Intensität beitragen kann, müssen die im wesentlichen die Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmenden Größen A_{px}, A_{xq} entweder beide von Null verschieden sein (verschobene Streuung) oder es muß für die unverschobene Streuung ($A_{px} = A_{xq}$) nur eine endlich bleiben. Damit z. B. A_{px} endlich bleibt, muß das über den ganzen Konfigurationsraum τ erstreckte Integral

$$A_{px} = \int z\,\psi_p\,\psi_x\,d\tau$$

von Null verschieden sein; die Schwingungsrich-

tung des Momentes liegt in der Z-Achse, die ψ sind Eigenfunktionen der Schrödingerschen Differentialgleichung.

Verwiesen sei ferner auf den Einfluß der „Resonanznenner", die das betreffende Summenglied cet. par. um so einflußreicher machen, je näher die Erregerfrequenz an ν_{xq} oder ν_{px} liegt, wie sich aus der folgenden Schreibweise ergibt: Für die unverschobene und rotverschobene Streustrahlung ist im wesentlichen der Energiegrundzustand E_n als Ausgangszustand maßgebend ($p = n$); für die um ν_{ns} nach blau verschobene Strahlung ($q = s$) der Zustand $E_n + h\nu_{ns} = E_r$. Dann erhält man für die Intensitäten der Grundlinie und zweier um $\pm \Delta\nu$ verschobener „homologer" Trabanten die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} &\text{unverschoben:} && I \sim N_n \nu^4 \Big| \sum_x A_{nx}^2 \left(\frac{1}{\nu_{xn} - \nu} + \frac{1}{\nu_{xn} + \nu}\right)^2 \\ &\text{rotverschoben:} && I_r \sim N_n (\nu - \nu_{sn})^4 \Big| \sum_x A_{nx} \cdot A_{xs} \left(\frac{1}{\nu_{xn} - \nu} + \frac{1}{\nu_{xs} + \nu}\right)^2 \\ &\text{blauverschoben:} && I_b \sim N_s (\nu + \nu_{sn})^4 \Big| \sum_x A_{xs} \cdot A_{nx} \left(\frac{1}{\nu_{xs} - \nu} + \frac{1}{\nu_{xn} + \nu}\right)^2 . \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Aus dieser expliziten Schreibweise sieht man: nähert sich die Erregerfrequenz dem ν_{xn}, dann wird die rotverschobene, nähert sie sich ν_{xs}, dann wird die blauverschobene Strahlung begünstigt. Da die ν bei den üblichen Versuchsbedingungen im sichtbaren oder ultravioletten Spektralteil liegen, kommen wegen des Einflußes der Resonanznenner hauptsächlich Zwischenniveaus E_x in Betracht, für welche die ν_{xn} und ν_{xs} (der Unterschied zwischen beiden ist gering) im Violett liegen. — Aus obigen Formeln ergeben sich nach einigen Vereinfachungen (man berücksichtige $\nu_{xn} = \nu_{xs} + \nu_{sn}$ und forme um) und für den Fall, daß nur ein einziges Zwischenniveau in Betracht käme, folgende Näherungsausdrücke für die Intensitätsverhältnisse:

$$\frac{I_r}{I} = \frac{A_{xs}^2}{A_{nx}^2} \cdot \left(\frac{\nu - \nu_{sn}}{\nu}\right)^4 \cdot \left(1 - \frac{\nu_{sn}}{\nu_{xs} + \nu}\right)^2 \simeq \frac{A_{xs}^2}{A_{nx}^2} \quad (7)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{I_b}{I_r} &= \frac{N_s}{N_n} \left(\frac{\nu + \nu_{sn}}{\nu - \nu_{sn}}\right)^4 \cdot \left(\frac{1 + \dfrac{\nu_{sn}}{\nu_{xs} - \nu}}{1 + \dfrac{\nu_{sn}}{\nu_{xs} + \nu}}\right)^4 \\ &\simeq \left(\frac{\nu + \nu_{sn}}{\nu - \nu_{sn}}\right)^4 \cdot e^{-\frac{h\nu_{sn}}{kT}} \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

[exaktere Berechnung bei Placzek (38)].

Von den vielen theoretischen Arbeiten möge die von Manneback (39) herausgegriffen und aus ihr jene allgemeinen Aussagen zusammengestellt werden, die sich aus der vollständigen quantenmechanischen Behandlung des Streuproblems für den Fall eines anisotropen zweiatomigen Moleküles ergeben. — Für die Änderung der Schwingungsquantenzahl ergibt sich keine scharfe Auswahlregel; jedoch nimmt die Amplitude des streuenden Moments im Verhältnis $\varkappa^0 : \varkappa^1 : \varkappa^2 \ldots$ ab, wenn man von der unverschobenen Streuung zu der um ω_s bzw. $2\omega_s$ usw. übergeht. $\varkappa$ ist eine durch $\varkappa^2 = \frac{\omega_r}{\omega_s}$ definierte kleine Größe (ω_r = Rotations-, ω_s = Oszillationsfrequenz). Die Rotationslinien gehorchen der Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 2$ (vgl. auch Abschnitt V) und veranlassen einen Q-Zweig und doppelte R- und P-Zweige. (Anfangs- und Endzustand ein $^1\Sigma$-Zustand!) Bedeuten ferner $\mathfrak{m}_\pi$ und $\mathfrak{m}_\sigma$ die induzierten Momentkomponenten, die zum elektrischen Feld der linearpolarisierten homogenen Lichtwelle parallel bzw. senkrecht stehen, so gilt für den Fall als sich die Schwingungszahl nicht und nur die Rotationsquantenzahl ändert (unverschobene, sei es verbreiterte, sei es aufgelöste Grundlinie): $\mathfrak{m}_\pi^2 \sim \gamma^2$, $\mathfrak{m}_\sigma^2 \sim \gamma^2$ für R und P-Zweig; $\mathfrak{m}_\pi^2 = \frac{1}{3}(\gamma^2, \zeta^2)$, $\mathfrak{m}_\sigma^2 \sim \gamma^2$ für den Q-Zweig. Dabei ist $\zeta = \frac{1}{3}(\alpha + 2\beta)$ die „mittlere optische Polarisierbarkeit" und $\gamma = \alpha - \beta$ die „Anisotropie"; α und β sind die Polarisierbarkeiten parallel und senkrecht zur Molekülachse. Im Falle, als sich sowohl die Rotationsquantenzahl als die Schwingungsquantenzahl ändert, sind dieselben Ausdrücke gültig, nur sind ζ und γ zu ersetzen im wesentlichen durch $\varkappa \cdot \gamma'$ und $\varkappa \cdot \zeta'$, wobei $\varkappa$ definiert ist wie oben und γ', ζ' die Veränderlichkeit von mittlerer Polarisierbarkeit und Anisotropie mit Änderung des Kernabstandes bedeuten. Zur Polarisierbarkeit α tragen nur $\Sigma - \Sigma$-Übergänge, zur Polarisierbarkeit β nur $\Sigma - \Pi$-Übergänge bei. Kohärent ist nur das zur $\mathfrak{m}_\pi$-Komponente gehörige unverschobene Licht; die zugehörige $\mathfrak{m}_\sigma$-Komponente liefert inkohärentes Licht.

Sind die Zweige nicht aufgelöst, so ist über ihre Intensitäten zu summieren. Es verschwinden P- und R-Zweige, wenn $\gamma = 0$ oder $\alpha = \beta$, wenn also das Molekül isotrop und die Elektronenpolarisation nach allen Richtungen dieselbe ist. Da die α und β nicht nur Funktionen des Kernabstandes, sondern auch der Erregerfrequenz

sind, ist ein geringer Einfluß derselben auf die Breite und Unschärfe der Ramanlinien zu erwarten.

Bezüglich der theoretischen Behandlung wasserstoffähnlicher Atome sei noch verwiesen auf Podolsky-Rojansky (40) und bezüglich des symmetrischen Kreisels auf Muscat (41).

IV. Die Struktur der unverschobenen (Grund-) Linien.

Nach den Untersuchungen von Cabannes und Daure (20), (42) ist die an Flüssigkeiten gestreute Grundlinie zunächst von einem breiten kontinuierlichen Untergrund umgeben, dessen seitliche Begrenzungen [vgl. Gerlach (43)] gut definiert sind. Dieser Untergrund ist unsymmetrisch und nach rot stärker ausgebreitet; die Breite wächst mit der Anisotropie des streuenden Moleküles [Raman (26), Weiler (53)] und kann insgesamt bis 300 cm^{-1} ($\simeq$ 60 Å.E.) betragen. Das zugehörige Licht ist fast vollständig depolarisiert, die Gesamtintensität macht kaum $^1/_{10}$ der Intensität der gestreuten Grundlinie ($\lambda = 4358$ von *Hg*-Dampf) aus. Der Ursprung dieser Verbreiterung dürfte die in Flüssigkeiten wegen der molekularen Stöße unvollkommen ausgebildete Rotation der Moleküle sein, also *R*- und *P*-Zweig des Rotationsspektrums.

Über diesem breiten Untergrund erhebt sich die eigentliche Grundlinie; über deren Eigenschaften gehen die experimentellen Aussagen auseinander. Cabannes-Daure (42), Cabannes-Salvaires (44), Vacher (45) untersuchen ihre Eigenschaften mit dem Fabry-Perotschen Interferometer und finden ziemlich übereinstimmend: Nur das zur Streuebene (definiert durch Einfalls- und Beobachtungsrichtung) senkrecht schwingende Licht S_n gibt Interferenzringe; die Streulinie ist wieder verbreitert, aber nur auf etwa 0,5 cm^{-1} (0,1 Å.E.), der Schwerpunkt ist um einen, mit der Streusubstanz variierenden, sehr kleinen Betrag von der Größenordnung 0,1 cm^{-1} (0,02 Å.E.) nach rot verschoben („Cabannes-Daure-Effekt"). Vacher stellt überdies fest, daß bei Variation der Beobachtungsrichtung die Verbreiterung nach rot unter Konstantbleiben der blauen Grenze bei Vergrößerung des Beobachtungswinkels wächst und daß gleichzeitig die Rotverschiebung des Schwerpunktes zunimmt.

Beobachtungswinkel	$\varphi =$	30°	90°	150°
Rotverschiebung	$\Delta\lambda =$	0,001	0,009	0,013 Å.

Zur Entscheidung, ob es sich um eine Variation mit $\sin\frac{\varphi}{2}$ oder $\sin^2\frac{\varphi}{2}$ handelt, reicht die Beobachtungsgenauigkeit nicht aus. Vacher faßt die beobachtete Verbreiterung und Verschiebung bei konstanter violetter Linienbegrenzung als das Ergebnis der Superposition zweier Linien auf, von denen die eine unverschoben bleibt, die andere nach rot rückt. Schon Bogros-Rocard (46) hatten den von Cabannes-Daure gefundenen Verschiebungseffekt mit der Brillouinschen Gleichung 3 in Beziehung gesetzt, dies jedoch nicht weiter verfolgt, da sie den Effekt an einer Substanz im kritischen Zustand nicht finden konnten; letzteres ist nicht erstaunlich, da in diesem Zustand v sehr klein wird. — Bezüglich der Abhängigkeit vom Material[1]) fanden Cabannes-Salvaires (44) (für $\varphi = 90°$)

Methylalkohol	$\Delta\lambda = 0{,}033$ Å.E.
Äthylalkohol	0,025
n-Propylalkohol	0,035
Cyclohexan	0,030
Benzol	0,018
PBr_3	0,028

Mit den Ergebnissen der französischen Autoren steht der Befund von Gross (47) in einigem Widerspruch. Er beobachtet mit Stufengitter und findet die unverschobenen Linien links und rechts von verschobenen Trabanten begleitet, deren Lage sich durch die der Gl. (3) ähnliche Beziehung

$$\nu = \nu_0\left(1 \pm m \cdot 2\frac{v}{c}\sin\frac{\varphi}{2}\right)$$

ungefähr wiedergeben läßt; entgegen der Theorie kann aber m nicht nur gleich 1 sondern auch 0, 2, 3 ... sein. Gross zeigt ebenfalls, daß $\Delta\lambda$ (bzw. $\Delta\nu$) von der Beobachtungsrichtung abhängt. Die Intensität der Trabanten nimmt mit wachsendem m ab; die Linien mit $m = 0$ und $m = 1$ seien polarisiert, die äußeren jedoch depolarisiert. Gross gibt u. a. folgende Werte für $\Delta\lambda$ (Abstand benachbarter Trabanten):

Benzol	$\varphi = 90°$;	$\Delta\lambda_{beob} = 0{,}047 \pm 0{,}003$;
Benzol	$\varphi = 135°$;	$\Delta\lambda$ „ $= 0{,}063 \pm 0{,}002$;
Äthylalkohol	$\varphi = 90°$;	$\Delta\lambda$ „ $= 0{,}035 \pm 0{,}004$;
		$\Delta\lambda_{ber} = 0{,}039$ A.E.
		$\Delta\lambda$ „ $= 0{,}051$
		$\Delta\lambda$ „ $= 0{,}027$.

Es scheint somit gesichert zu sein, daß eine Feinstruktur der gestreuten Grundlinie vorliegt, wobei die Verschiebung ähnlich wie beim Compton- oder Doppplereffekt vom Beobachtungswinkel abhängt; doch erscheinen die experimentellen Befunde noch widerspruchsvoll.

1) In der Originalarbeit sind die Werte irrtümlich doppelt zu groß angegeben. Auch die halbierten Werte sind noch merklich größer als die von Vacher (Benzol) angegebenen.

V. Das Auftreten von Rotationsfrequenzen im S.R.E.

Die Verhältnisse seien an einem herausgegriffenen Beispiel, für welches sowohl die ultrarote Absorptionsanalyse, wie der Befund im S.R.E. vorliegt, an *HCl*, etwas eingehender erläutert. In einem solchen zweiatomigen Molekül sind, wenn es sich im Σ-Grundzustand befindet, als direkte Übergänge $E_p \to E_q$ nur solche gestattet, bei denen sich die Totalimpulsquantenzahl j bzw. die Rotationsquantenzahl k um ± 1 ändert, unabhängig davon, ob und wie sich gleichzeitig die Oszillationsquantenzahl ändert.

In Absorption finden nur direkte Übergänge statt; speziell beim reinen Rotationsspektrum (langwelliges Ultrarot) Übergänge bei unverändertem Schwingungszustand, beim Rotationsschwingungsspektrum (kurzwelliges Ultrarot) kombinierte Übergänge unter gleichzeitiger Änderung des Rotations- und Schwingungszustandes. Die möglichen Übergänge sind in dem Energieschema der Fig. 6 durch Pfeile veranschaulicht unter Berücksichtigung obiger Auswahlregel für k. Da der Übergang $k \to k$ verboten ist, fehlt der Q-Zweig („missing-line") beim Rotat.Schwg.Spektrum und neben dieser Lücke befinden sich anschließend nach höheren Frequenzen die Linien R_1, R_2 ... des R-Zweiges, nach niedrigeren Frequenzen die Linien P_1, P_2 ... des P-Zweiges; bis zu 12 Linien beider

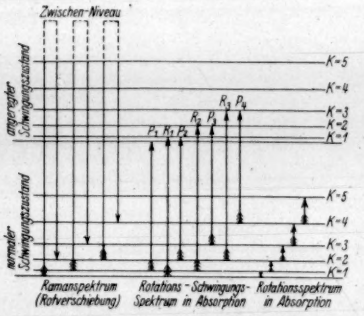


Fig. 6. Übergänge im Raman- und Absorptionsspektrum.

Zweige wurden von Meyer-Levin (48) im U.r. gemessen. Aus ihren Messungen folgt, daß der Q-Zweig, wenn die Übergänge $k \to k$ gestattet wären, bei $\nu = 2885{,}88\ \mathrm{cm}^{-1}$ liegen müßte.

Im Ramanspektrum des ebenfalls gasförmigen *HCl* findet Wood (17) erstens eine stark verschobene Linie mit $\Delta\nu = 2886\ \mathrm{cm}^{-1}$ genau an der Stelle der missing-line und zweitens in unmittelbarer Umgebung der Erregerlinie eine Anzahl von nach blau und rot verschobenen nahe gleichabständigen Linien, deren gegenseitiger Abstand in erster Näherung doppelt so groß ist wie der analoge Abstand im reinen Rotationsspektrum des Gases, das aus Beobachtungen Cernys (49) bekannt ist. Die Erklärung für diesen Befund ist die folgende: Bei den Smekalsprüngen sind zwei Sprünge gekoppelt, der von $E_p \to E_x$ mit dem von $E_x \to E_q$; für jeden gilt die Auswahlregel $k \to k \pm 1$, daher sind von ein und demselben Anfangsniveau $(E_k)_p$ die folgenden drei Endniveaus E_q zu erreichen

$$(E_k)_p \to (E_{k+1})_x \to (E_{k+2})_q;$$
$$(E_k)_p \to (E_{k+1})_x \to (E_k)_q;$$
$$(E_k)_p \to (E_{k-1})_x \to (E_k)_q;$$
$$(E_k)_p \to (E_{k-1})_x \to (E_{k-2})_q.$$

Das Endniveau mit unverändertem Rotationszustand $(E_k)_q$ ist auf doppelte Art zu erreichen, die beiden anderen, für welche die Rotationsquantenzahl sich um 2 Einheiten ändert, nur je auf eine Art. Dazu kommt, daß für den Q-Zweig die Energiedifferenz $(E_k)_q - (E_k)_p = \nu_{pq}$ fast oder ganz unabhängig ist vom Anfangswert für k, wenn das Trägheitsmoment im Zustand p fast oder ganz gleich ist wie im Endzustand q, so daß zum Q-Zweig bzw. zur Intensität der missing-line alle Ausgangszustände $(E_k)_p$ unabhängig von k und zwar jeder noch auf doppelte Weise beitragen, während zum P- und R-Zweig jeder Anfangszustand nur je eine Linie liefert. Infolgedessen ist die Intensität des Q-Zweiges um eine Größenordnung höher als die Intensität der dagegen um Rotationsfrequenzen verschobenen Linien der Seitenzweige und diese sinken unter die Beobachtungsgrenze, wenn der Q-Zweig selbst nicht so überexponiert ist, wie dies für die unverschobene Linie der Fall ist.

Sind Anfangs- und Endniveau nur durch Verschiedenheit der Rotationszustände unterschieden, dann muß wieder jedem Anfangszustand $E_k = E_k$ ein Endzustand $E_q = E_{k\pm 2}$ entsprechen. Nun gilt bekanntlich

$$E_k = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\left[k(k+1) + \frac{1}{4}\right]$$

mit I = Trägheitmoment.

Daraus folgt, wenn I sich bei Wechsel von k nicht ändert:

$$(\Delta\nu)_r = \frac{1}{h}[E_{k+2} - E_k] = B(4k+6)$$

mit

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}.$$

Tabelle I.

Vergleich zwischen Raman- und Absorptionsspektrum im U.r.

Ramanspektrum (Rotverschiebung)		Rotationsspektrum (in Absorption)			Rotations-Schwing.-Spektrum
Δk	$\Delta \nu$	Δk	ν_r	$\Sigma \nu_r$	$R—P$
		$3 \to 4$	83,03	—	
$1 \to 3$	101,1	$4 \to 5$	104,10	—	104,29
		$5 \to 6$	124,30		
$2 \to 4$	142,7	$6 \to 7$	145,03	—	146,03
		$7 \to 8$	165,57		
$3 \to 5$	187,5	$8 \to 9$	185,77	$(\nu_r)_3 + (\nu_r)_4 = 187,13$	187,45
		$9 \to 10$	206,24		
$4 \to 6$	229,4	$10 \to 11$	226,50	$(\nu_r)_4 + (\nu_r)_5 = 228,40$	228,87
$5 \to 7$	271,0	—	—	$(\nu_r)_5 + (\nu_r)_6 = 269,33$	270,03
$6 \to 8$	312,9	—	—	$(\nu_r)_6 + (\nu_r)_7 = 310,60$	311,23
$7 \to 9$	353,0	—	—	$(\nu_r)_7 + (\nu_r)_8 = 351,34$	352,23
1	2	3	4	5 6	7
Wood (17)		Czerny (49)			Meyer-Levin (48)

Für die Frequenzen des ultraroten reinen Absorptionsspektrums ist dagegen

$$\nu_r = \frac{1}{h}[E_{k+1} - E_k] = B(2k+2)$$

daraus folgt für die Lage der ein[illegible]en Linien:

f.d. Anfangszustände	$k=0$	1	2	3	4
f.d. rotverschobene Ramanlinie	$(\Delta\nu) = 6B$	$10B$	$14B$	$18B$	$22B$
f.d. Absorptionslinie	$\nu_r = 2B$	$4B$	$6B$	$8B$	$10B$

Die erste, zweite ... Ramanlinie sollte mit der dritten, sechsten ... Absorptionslinie zusammenfallen und der Abstand je zweier Ramanlinien doppelt so groß sein wie der zweier Absorptionslinien. Dies gilt jedoch nur, solange das Trägheitsmoment sich nicht ändert; ist dies nicht der Fall, dann läßt sich der Ramanbefund mit dem Ultrarotbefund vergleichen, wenn man unter Betrachtung der Fig. 6 überlegt, daß sich die Energiedifferenz $E_q - E_p$ des Ramaneffektes, wie immer sich I ändern mag, wiederfindet entweder indem zwei passende Sprünge im reinen Rotationsspektrum addiert oder zwei passende (zum selben oberen Niveau führende) Sprünge im Rotationsschwingungsspektrum voneinander subtrahiert werden. Die obige Tabelle I zeigt die Zahlenübereinstimmung, wobei die 2 4 6 und 7 Kolonne zu vergleichen sind. Beispiel: Dem Smekalsprung $k = 3$ bis $k = 5$ ($\Delta\nu = 187{,}5$) entspricht angenähert der Absorptionsübergang von $k = 8$ nach $k = 9$ und entspricht gut die Summe der Übergänge von $3 \to 4$ und $4 \to 5$ bzw. die Differenz $R_4 - P_5$ zwischen der 4. Linie des R-Zweiges und der 5. des P-Zweiges.

Von hohem Interesse sind ferner die Beobachtungen Rasettis (18), (19) und McLennans (21) an den zweiatomigen Gasen mit gleichen Atomen H_2, O_2, N_2; ist doch das Rotationsspektrum dieser dipolfreien Substanzen auf direktem Wege in Absorption überhaupt nicht zu erhalten, wenn nicht in Verbindung mit einem Elektronensprung wie z. B. im Ramaneffekt. Das Charakteristische am Rotationsspektrum solcher kerngleicher Moleküle ist nun, daß jede zweite, entweder gerade oder ungerade Linie geschwächt erscheint oder überhaupt ausfällt. Dafür, daß Linien ausgefallen sind oder wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet wurden, läßt sich ein einfaches Kriterium aus den obigen allgemeinen Formeln angeben: Das Verhältnis zwischen dem Abstand der m-ten Linie von der Erregerlinie und der Abstandsdifferenz zweier Nachbarlinien beträgt $m + \frac{1}{2}$, wenn alle Rotationszustände als Anfangszustände gleich möglich sind; er beträgt $m - \frac{1}{4}$, wenn im Anfangszustand nur gerade, $m + \frac{1}{4}$, wenn nur ungerade Rotationszustände möglich sind.

Aus den Beobachtungen Rasettis geht hervor, daß in H_2 die Rotationslinien, die zu ungeraden Anfangswerten $j = 1, 3, 5 \ldots$ gehören, dreimal so intensiv sind, wie die zu geraden $i = 0, 2, 4 \ldots$ gehörigen. Daraus folgt, daß die H-Kerne Spin haben, das Gesamtsystem antisymmetrisch ist und der Fermi-Statistik gehorcht. McLennan zeigte ferner, daß diese Rotationsfrequenzen auch im verflüssigten Gase auftreten; er zeigte weiter, daß sich die bei tiefen Tempe-

raturen energiereichere „Orthoform" (j-ungerade) mit der Zeit freiwillig in die energieärmere „Paraform" (j-gerade) verwandelt, das Intensitätsverhältnis der entsprechenden Raman-Rotationslinien sich also verschiebt zugunsten der zu geradem j gehörigen Linien.

Für Stickstoff N_2 folgt aus den Messungen Rasettis gerade das entgegengesetzte Resultat; jene Linien, die zu Anfangszuständen mit geradem j (zu Übergängen $0 \to 2$, $2 \to 4$ ...) gehören, sind ungefähr dreimal intensiver, diese Zustände also dreimal häufiger als die ungeraden. Daraus ergibt sich, daß die Eigenfunktion des Gesamtmoleküles symmetrischen Charakter haben muß, daß die Kerne Spin besitzen und merkwürdigerweise die Bose-Statistik anzuwenden ist.

Und endlich ergab sich bei Sauerstoff O_2, daß die zu geradem j gehörigen Linien überhaupt fehlen; daraus ist zu schließen, daß die Kerne keinen Spin haben und die Molekülfunktion so wie bei H_2 antisymmetrisch ist.

Verwiesen sei ferner auf Rasettis Messungen an Stickoxyd NO, bei welchem zwar die Rotationslinien nicht vollkommen separiert werden konnten (NO ist eines der wenigen zweiatomigen Moleküle mit einem Π-Grundzustand), bei dem aber ein gesicherter Elektronensprung als Ramanverschiebung beobachtet wurde, ferner auf die Beobachtung der Rotationslinien an gasförmigem Methan und Ammoniak [Dickinson-Dillon-Rasetti (54)]. Endlich sei eine Beobachtung Boninos (50) erwähnt, der in flüssigem Pinen eine bei 1440 cm^{-1} gelegene breite Frequenz, die gewöhnlich der CH_2-Gruppe zugeschrieben wird, in Einzellinien auflösen konnte; die Liniendistanz wäre gut mit Rotationen dieser Gruppe vereinbar, doch ist Boninos Mitteilung eine vorläufige.

VI. Die Intensität der Streustrahlung.

a) Das Intensitätsverhältnis $r = \frac{I_b}{I_r}$ der blau- und rotverschobenen homologen Trabanten.

Nach Gl. 8 sollte für Verschiebungen, deren $\Delta\nu$ hinreichend klein ist gegen die Erregerfrequenz obiges Intensitätsverhältnis r dem Verhältnis der Zahl der Moleküle in den entsprechenden Anfangszuständen proportional sein. Vernachlässigt man den Einfluß der frequenzabhängigen Faktoren — die bisher erreichte Beobachtungsgenauigkeit rechtfertig dies — und logarithmiert man Gl. 8, so wäre zu erwarten:

$$\log r = -A\frac{\Delta\nu}{T} \text{ mit } A = \frac{hc}{k}\log e = 1{,}302 \cdot 10^{10}\frac{h}{k}$$

Unter Übergehung der vielen diesbezüglichen Schätzungen für r, die in der Literatur zu finden sind, seien nur die Ergebnisse der quantitativen Versuche von Daure (20) und Ornstein-Rekveld (51) herangezogen. Daure variiert bei konstanter Temperatur $\Delta\nu$ von 157 cm^{-1} bis 480 cm^{-1}. Ornstein-Rekveld beobachten an verschiedenen $\Delta\nu$ (217 bis 459) und bei verschiedener Temperatur (1° bis 67° C). Die erhaltenen Zahlen für r wurden logarithmiert und als $f\left(\frac{\Delta\nu}{T}\right)$ in Fig. 7 eingetragen. Es ergeben sich zwei gegeneinander etwas verschobene parallele Gerade, die knapp am Ordinatennullpunkt (+ 2) vorübergehen. Die gemeinsame Neigung liefert $A = 0{,}664$ oder $\frac{h}{k} = 5{,}1 \cdot 10^{-11}$ Grad·sec. Ornstein-Rekveld, die ein wenig andere Zahlen für $\Delta\nu$ einsetzen,

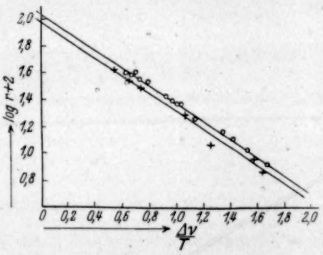


Fig. 7. $\log r$ als $f\left(\frac{\Delta\nu}{T}\right)$; Beobachter: + Daure (20), ○ Ornstein-Rekveld (51).

legen die Gerade durch den Nullpunkt und erhalten $\frac{h}{k} = 4{,}79 \cdot 10^{-11}$, was fast genau dem derzeit als besten angesehenen Wert (4,78) entspricht.

An Kristallen haben Landsberg-Mandelstam (13) über größere Temperaturintervalle (22° bis 537° C) gemessen und ebenfalls hinreichende Übereinstimmung mit Gl. 8 erhalten; überdies wurde hier der Temperaturgang der Intensität jeder Linie für sich bestimmt und gefunden, daß I_b sowohl als I_r als I für die Grundlinie mit T zunimmt. Von 22° auf 537° steigt I_b auf das sechsfache, I auf das 2,75fache, I_r auf das 1,29fache[1]).

b) Das Intensitätsverhältnis zwischen verschobenem Streulicht und erregendem Licht.

Der direkte Vergleich wurde von Ornstein-Rekveld (51) durchgeführt für die Streulinien

1) Wenn man berücksichtigt, daß für die Ausgangszustände E_p nicht nur E_n bzw. $E_{n+\Delta\nu}$ in Betracht kommen, sondern auch andere thermisch angeregte Zustände, läßt sich ein Temperaturgang für I_r und I_b ableiten.

von CCl_4. Es ergab sich, daß für die 3 Verschiebungen $\Delta\nu = 217$, 313, 459 cm^{-1} unabhängig von $\Delta\nu$ und unabhängig davon, ob blau- oder rotverschoben, folgende Intensitätsvariation bei variierter Erregerfrequenz statthat:

Erregerfrequenz	$\nu =$	24705	22938	18308 cm^{-1}
relat. Intensität	$I' =$	100	73	32
$\frac{I}{\nu^4} I' \cdot 10^{16}$	$=$	2,68	2,64	2,85

Es ist also I' proportional mit ν^4, wie es bei relativ kleinem $\Delta\nu$ von Gl. 4 und 6 verlangt wird; der Einfluß der Resonanznenner in Gl. 6 macht sich nicht bemerkbar.

Da ferner Daure (20) gezeigt hat, daß das Intensitätsverhältnis $\frac{I_r}{I}$ zwischen rotverschobener und unverschobener Streulinie innerhalb der Versuchsgenauigkeit von der spektralen Lage der Grundlinie unabhängig ist, so folgt in Kombination mit den obigen Versuchen das theoretisch erwartete Resultat, daß auch die Intensität der unverschobenen Streulinie mit ν^4 proportional ist. Ein Ergebnis, daß für spektral zerlegte Streustrahlung immer vorausgesetzt aber nie experimentell verifiziert worden war.

Entgegen diesen Beobachtungen ergaben Messungen Sirkars (52) sehr starke Abweichungen vom ν^4-Gesetz; gegen einen Teil dieser Messungen haben indeß Ornstein-Rekveld (51) anscheinend begründete Bedenken geäußert, so daß hier nicht näher darauf eingegangen werden soll. Landsberg-Mandelstam (13) finden an Quarz ebenfalls kleine systematische Abweichungen von der Theorie, legen denselben jedoch mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Messungen kein besonderes Gewicht bei.

c) Intensität der verschobenen Streulinien und Moleküleigenschaften.

Folgende erfahrungsgemäß bei der Streuung durch vielatomige Moleküle, auf welche die Theorie für zweiatomige Moleküle nicht ohne weiteres übertragen werden kann, gültige Regeln mögen noch Platz finden:

1. Das unter a) besprochene Intensitätsverhältnis $r = \frac{I_b}{I_r}$ hängt cet. par. noch von dem Bau des streuenden Moleküles ab; die Anwesenheit von Halogenatomen im Molekül vergrößert r merklich.

2. Folgende Umstände scheinen die Intensität zu begünstigen: α) wenn die betreffende Linie nicht depolarisiert ist; β) wenn sie zu einer optisch inaktiven Schwingung gehört; γ) wenn sie der Schwingung von Atombestandteilen mit starker (doppelter, dreifacher) gegenseitiger homöopolarer Bindung entspricht. — Alle drei Fälle dürften sich — klassisch gedacht — auf Begünstigung der Schwingungsasymmetrie zurückführen lassen, sei es infolge großer relativer Änderungen des Kernabstandes, sei es infolge großer Werte des Asymmetriekoeffizienten im Kraftgesetz.

VII. Abhängigkeit der Verschiebung $\Delta\nu$ von zwischenmolekularen Kräften.

Man kann unterscheiden: Einfluß gleichgebauter Moleküle aufeinander (zu prüfen durch Änderung des Aggregatzustandes und der Temperatur); Einfluß verschieden gebauter Moleküle aufeinander (zu prüfen an Mischungen oder Lösungen ohne Änderung des Aggregatzustandes des zu untersuchenden Moleküles). Bei Vergleich von Kristall und gelöstem Kristall können beide Einflüsse wirksam sein.

a) Einfluß des Aggregatzustandes.

Bezüglich des Überganges fest → flüssig liegen nur wenig Angaben vor. Rao (55) und Ganesan-Venkateswaran 56) geben an, daß die H_2O-Doppelbanden in Eis erstens weniger breit und zweitens etwas nach rot verschoben sind gegenüber denen des Wassers; Kristallwasser verhält sich wie Eis, nur erscheinen statt der Banden scharfe Linien (Krishnan (71), Schaefer-Matossi-Aderhold (57)]. Als Mittel (vgl. dazu Rao (69), Nisi (72), Specchia (103), Gerlach (66) u. a. m.) erhält man:

Kristallwasser	$\Delta\nu =$	3240	3400	3494 cm^{-1}
Eis		3190	3390	3550
Wasser		3220	3440	3580

Nochmalige Mittelung der Frequenzen im festen Zustand ergibt: die beiden hohen Frequenzen (von denen die höchste strittig ist) zeigen leichte Erniedrigung im festen Zustand; die tiefste Frequenz bleibt konstant.

Krishnamurti (58) berichtet, daß die zur $C=O$-Bindung gehörige Frequenz in Benzophenon von 1650 im festen, auf 1657 im flüssigen Zustand ansteige. Nur verwiesen sei auf den noch umstrittenen Einfluß der Temperatur auf die Lage der Wasserbanden (z. B. Lit. 66, 67, 69, 74, 103 usw.).

Der Übergang flüssig-gasförmig läßt sich besser durch Zahlenangaben belegen. Den ersten quantitativen Versuch scheint Ramdas (28) gemacht zu haben, der keinen Unterschied für flüssigen und gasförmigen Äther fand. Im übrigen aber zeigen die bisher bekannten Fälle deutlich, daß bei nicht polaren Molekülen der Einfluß gering ist, bei polaren deutlich im Sinne einer Verschiebung der meisten Eigenfrequenzen zu

höheren Werten im gasförmigen Zustand. In Tabelle II sind einige Beispiele zusammengestellt; sie ließen sich noch vermehren durch die Zahlen für die unpolaren Moleküle N_2O, CH_4, C_2H_2, C_2H_4 sowie für die polaren SO_2 und NH_3.

Tabelle II.

Einfluß des Aggregatszustandes.

Substanz	Autor	Zustand	$\Delta\nu$ in cm^{-1}
H_2	Rasetti (18)	gasf.	4162
	McLennan (21)	flüss.	4149
N_2	Rasetti (18)	gasf.	2331
	McLennan (21)	flüss.	2330
O_2	Rasetti (18)	gasf.	1555
	McLennan (21)	flüss.	1552
HCl	Wood (17)	gasf.	2886
	Daure (20)	flüss.	2780
HBr	Salant-Sandow (59)	gasf.	2556
	Salant-Sandow (59)	flüss.	2479
SH_2	Bhagavantam (60)	gasf.	2615
	Bhagavantam (60)	flüss.	2578

Zweifellos handelt es sich bei dieser Rotverschiebung der Eigenfrequenz infolge zunehmender Dichte der Molekülpackung um denselben Effekt, der sich gleichartig bei den in den Dispersionsformeln auftretenden „wirksamen" Eigenfrequenzen bei dichterer Packung einstellt; so wie wenn die schwingenden Teile durch die anlagernden Moleküle in der Masse beschwert würden. Breit-Salant (61) haben das Problem (Schwingung eines gekoppelten Systems von Molekülen innerhalb eines gegen die einfallende Wellenlänge kleinen Volumens) quantenmechanisch behandelt. Es ist plausibel, daß der Effekt bei polaren Molekülen mit dem Stabmagnet-ähnlichen, auf die Nachbarmoleküle übergreifenden Kraftfeld deutlicher wird.

b) Beeinflussung in Mischungen und Lösungen.

Schon die ersten Beobachter [z. B. Daure (20), Pringsheim-Rosen (62)] haben festgestellt, daß das Ramanspektrum einer Mischung zweier oder mehrerer Substanzen eine Superposition der Spektren der reinen Komponenten darstellt. Etwas eingehender wurde die Frage der „Ungestörtheit" dieser Superposition von Dadieu-Kohlrausch (63) bearbeitet; sie kommen (innerhalb der nicht sehr großen Versuchsgenauigkeit) zu folgendem Schluß: Die Ramanaufnahmen von 15 binären Flüssigkeitsgemischen zeigten, daß die Superposition auch in Fällen ungestört bleiben kann, bei denen anderweitige Erfahrung das Zusammentreten der Moleküle A und B der beiden Komponenten zu locker gebundenen Mischmolekülen $A + B$ erwiesen hat. Nur in einigen Fällen (Karbonsäuren), bei denen erfahrungsgemäß Doppelmolekülbildung $A + A$ in der reinen Substanz vorliegt, tritt beim Mischen eine schwache aber deutliche Veränderung insbesondere der zur $C = O$-Bindung gehörigen Frequenzen auf; d. i. die Frequenz jener Gruppe des Moleküles, die das stärkste Dipolmoment besitzt und wahrscheinlich als Anlagerungsstelle für das zweite Molekül dient. Tabelle III gibt als Illustration die Ramanfrequenzen der reinen Essigsäure ($CH_3CO \cdot OH$) und ihrer 1:1 molaren Mischungen mit C_6H_6 (16 u. 68° C), $(C_2H_5)_2O$, C_2H_5OH und H_2O.

Als weiteres Beispiel für die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte sei der Einfluß der Konzentration auf die Frequenzen des Säureradikales angegeben. Tabelle IV enthält Zahlen, die von Gerlach (64) und Embirikos (65) für die zur inaktiven Schwingung der NO_3 bzw. SO_4-Gruppe gehörige Frequenz bestimmt wurden. Mit abnehmender Konzentration verschiebt sich die Frequenz zu kleineren Werten.

Hierher gehört ferner die Strukturänderung

Tabelle III.

Frequenzen der Essigsäure in binären Gemischen.

Essigsäure	Essigsäure, im mol. Verh. 1:1 gemischt mit:				
	Benzol 16° C	Benzol 68° C	Äther	Alkohol	Wasser
440 (3)	448 (0)	—	438 (5)	439 (3)	451 (2)
614 (5)	608 (5)	608 (3)	616 (3)	617 (4 *sb*)	623 (3)
889 (6)	892 (4)	892 (2)	895 (3)	880 (10)	893 (6)
1280 (1*b*)	—	—	1270 (1*b*)	1270 (1)	1267 (2)
1368 (4*b*)	1362 (2)	1352 (2)	1342 (3)	1352 (4)	1361 (3)
1432 (4*b*)	1411 (0) / 1480 (0)	1418 (0) / 1475 (0)	1452 (5*b*)	1452 (5)	1429 (3)
1669 (4*b*)	1656 (2)	1641 (0)	1664 ($\frac{1}{2}$) / 1750 ($\frac{1}{2}$)	1706 (3)	1676 (2)
2940 (10*b*)	2940 (6*b*)	2945 (4*b*)	2934 (10*b*)	2935 (10*b*)	2940 (10)

Tabelle IV.

Konzentrationsabhängigkeit eines $\Delta\nu$ im Säureradikal.

Gerlach (64)			Embirikos (65)		
Substanz	C	$\Delta\nu$	Substanz	C	$\Delta\nu$
$NaNO_3$	10 *n*	1049,8	Li_2SO_4	2 *n*	999,4
	3 *n*	1047,2		1 *n*	989,0
$LiNO_3$	14 *n*	1050,3	$MgSO_4$	2 *n*	995,7
	0,5 *n*	1046,0		1 *n*	985,7

und Werteverschiebung der zum Bandendublett des Wassers gehörigen Frequenzen, wenn im Wasser Salze gelöst werden [Gerlach (66), Meyer (67)]. Der Dublettabstand verschiebt sich z. B. von 160 cm^{-1} in reinem Wasser auf 230 cm^{-1} bei konzentrierten Nitratlösungen.

Endlich wäre in diesem Zusammenhang auf den kontinuierlichen Untergrund zu verweisen, der z. B. in Glyzerin oder Amylalkohol [Venkateswaran-Karl (68)] außerordentlich intensiv werden kann; noch überraschender ist der diesbezügliche Befund Rao's (69), daß reines Wasser und hochkonzentrierte Salpetersäure, die selbst fast untergrundfrei sind, bei Mischung für mittlere Konzentrationen (20 bis 50 Proz. Säure) ein intensives Kontinuum im Streuspektrum geben. Es muß aber doch vorläufig dahingestellt bleiben, ob es sich selbst in diesen Fällen — in den meisten andern läßt sich ein Untergrund durch energische chemische Reinigung gewöhnlich weitgehend unterdrücken — um einen S.R.E. handelt [vgl. dazu Placzek (70)].

Daß die molekulare Assoziation einen — wenn auch geringen — Einfluß auf die innermolekularen Frequenzen hat, scheint nach den hier stichprobenweise mitgeteilten Erfahrungen gesichert zu sein. Vielleicht hängt mit diesen Assoziationen auch der Unterschied zusammen, den z. B. die $C=O$- oder die $C\equiv N$-Frequenz nach Aussehen und Lage im Streuspektrum aufweist, je nachdem ob es sich um ein dissoziationsfähiges oder nicht dissoziationsfähiges Molekül (z. B. Säure und Ester) handelt. — Jedenfalls ist aber die Tatsache eines solchen Einflusses etwas überraschend, wenn man sie mit der oft weitgehenden Unempfindlichkeit des Frequenzwertes gewisser typischer Gruppen gegenüber Veränderungen im Aufbau des Moleküles selbst vergleicht.

VIII. S.R.E. und Probleme des Molekülbaues.

Die Zahl der Molekülarten, für die das Ramanspektrum mehr oder weniger gut bekannt ist, beträgt zur Zeit dieser Niederschrift etwa 420; davon nur ganz wenige Aufnahmen am gasförmigen Zustand [Wood (11, 17), Dickinson-Dillon-Rasetti (54), Rasetti (18, 19), Ramdas (28)], viele Aufnahmen am kristallinen Zustand [Gerlach (64, 66), Bär (23), Menzies (24), Krishnamurti (25), Schaefer-Matossi-Aderhold (32, 57), Embirikos (65), Nisi (72)], die meisten Aufnahmen am flüssigen Zustand [Venkateswaran (56, 68, 73), Pringsheim und Mitarbeiter (62, 74), Dadieu-Kohlrausch (15, 16, 63, 75), Daure (20), Bhagavantam (31, 60, 76), Petrikaln-Hochberg (77), Bonino-Brüll (78), Bourguel (79), Fujioka (80), Pal-Sengupta (81), Pestemer (82), Söderqvist (83), Williams (84); speziell für Untersuchungen von Lösungen sind zu nennen die Autoren: Rao (69), Gerlach (22, 66), Embirikos (65), Ramaswamy (85), Braune-Engelbrecht (86) Nisi (72), Woodward (87), Dickinson-Dillon (88)]; die angegebene Literatur ist keineswegs vollständig. Ebensowenig kann der folgende Versuch, die bei diesen Untersuchungen angestrebten Ziele kurz zu skizzieren, irgend einen Anspruch auf Vollständigkeit erheben.

Da Zahl und Lage der den Kernschwingungen entsprechenden verschobenen Linien im Streuspektrum durch die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte und durch den räumlichen Aufbau des Moleküles bedingt sind, so wird das Hauptstreben darauf gerichtet sein, aus dem Ramanspektrum umgekehrt den Molekülbau und die Kraftverhältnisse zu erschließen. Das Ziel ist erreicht, wenn für jede Linie angegeben werden kann, welchen Eigentümlichkeiten des Moleküles sie ihre Entstehung verdankt. Diese außerordentlich lohnenswerte Aufgabe ist aber auch im allgemeinen außerordentlich schwierig. Für ein Molekül mit s Atomen gibt es ($s > 2$) im ganzen $3s-6$ Freiheitsgrade, die für verschiedene Schwingungsformen zur Verfügung stehen. Die Zahl der verschiedenen Frequenzen im Streuspektrum wird im allgemeinen geringer sein als die Zahl der möglichen; und zwar gibt es hierfür zwei verschiedene, aus den Erfahrungen des S.R.E. allein nicht auseinander zu haltende Ursachen. Entweder hat das Molekül Symmetrieeigenschaften, die es bewirken, daß mehrere der möglichen Schwingungsformen die gleiche Frequenz liefern („mehrfache Wurzeln" der charakteristischen Determinante); oder aber es erfüllen einige Schwingungsformen nicht jene — zunächst nicht bekannten — Bedingungen, die für ein Auftreten mit hinreichender Intensität im S.R.E. notwendig sind. Daher ist die Aufgabe häufig nicht eindeutig und man wird Erfahrungen aus anderen Gebieten heranzuziehen haben. Dazu kommt weiter, daß über die Entstehung und Eigenschaften des innermolekularen Kraftfeldes, dessen Stärke und Konfiguration die Schwin-

Tabelle V.

Valenzschwingungen und Valenzkraft.

Molekül	$\Delta\nu$ in cm^{-1}	$f\cdot10^{-5}$	$a\cdot10^{8}$	$\frac{1}{2}af\cdot10^{4}$	Bindg.	Molekül	$\Delta\nu$ in cm^{-1}	$f\cdot10^{-5}$	$a\cdot10^{8}$	$\frac{1}{2}af\cdot10^{4}$	Bindg.
1. HJ	2233	2,90	0,147	2,52	$H-J$	9. $H_3C\cdot J$	522	2,15	0,098	1,05	$C-J$
2. HBr	2479	3,56	0,166	2,94	$H-Br$	10. $H_3C\cdot Br$	594	2,61	0,095	1,23	$C-Br$
3. Mercaptane	2574	3,77	0,164	3,09	$H-S$	11. $H_3C\cdot SH$	704	3,01	0,096	1,44	$C-S$
4. HCl	2780	4,40	0,158	3,47	$H-Cl$	12. $H_3C\cdot Cl$	710	3,12	0,095	1,48	$C-Cl$
5. Methan	2910	4,58	0,158	3,62	$H-C$	13. $H_3C\cdot CH_3$	990	4,31	0,095	2,05	$C-C$
6. Amine	3322	6,04	0,147	4,45	$H-N$	14. $H_3C\cdot NH_2$	1035	4,86	0,091	2,22	$C-N$
7. Alkohole	3388	6,34	0,145	4,59	$H-O$	15. $H_3C\cdot OH$	1034	4,99	0,090	2,25	$C-O$
8. H_2	4155	5,06	0,180	4,55	$H-H$	16. $H_3C\cdot H$	2910	4,58	0,158	3,62	$C-H$
17. Cl_2	556	3,21	0,082	1,32	$Cl-Cl$	21. Acetylene	2159	16,4	0,077	6,32	$C\equiv C$
18. O_2	1552	11,3	0,074	4,14	$O=O$	22. Nitrile	2172	17,9	0,069	6,17	$C\equiv N$
19. Olefine	1630	9,36	0,083	3,88	$C=C$	23. CO	2155	18,6	0,067	6,28	$C\equiv O$
20. Carbonyl	1722	11,9	0,075	4,49	$C=O$	24. N_2	2329	22,2	0,064	7,14	$N\equiv N$

gungsformen und Frequenzen bestimmt, verschiedene Annahmen möglich sind. Es wird also eines großen Erfahrungsmaterials und vergleichender theoretischer Behandlung desselben bedürfen, bis gesicherte Aussagen möglich sind.

a) Valenzschwingungen.

Wenn die Schwingung zweier Atome oder Atomgruppen in der Valenzrichtung erfolgt, sei sie mit Mecke „Valenzschwingung" genannt. Ist f die rücktreibende quasielastische Federkraft $\mu=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ die „reduzierte Masse", m_1 und m_2 die Masse der beteiligten Gruppen, so entsteht die Frequenz ω:

$$\omega=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}} \qquad (9)$$

Zweiatomige Moleküle können nur diese Schwingung ausführen. In mehratomigen Molekülen sind an jeder Schwingungsform immer alle Atome beteiligt; jedoch hat die Erfahrung gezeigt, daß in vielen Fällen die sog. „inneren" Schwingungen gewisser Atomgruppen (z. B. Methylgruppe $-CH_3$, Carbonylgruppe $>C=O$, Hydroxylgruppe $-O-H$ usw.) in erster Näherung unabhängig sind vom restlichen Aufbau des Moleküles; sind diese Gruppen zweiatomig, so erhält man dadurch mittlere Näherungswerte für die Valenzschwingung. So wurde bisher etwa folgendes in Tabelle V zusammengestelltes Material gesammelt.

Die Fälle Nr. 1, 2, 4, 8, 17, 18, 23, 24 betreffen zweiatomige Moleküle; Nr. 3 betrifft die innere Schwingung der HS-Gruppe, Mittel aus 6 Mercaptanen $R\cdot SH$ ($R=$ Alkyl $=C_nH_{2n+1}$); Nr. 6 betrifft die NH-Schwingung in Dimethyl-, Diaethylamin $R_2\cdot NH$; Nr. 7 die HO-Schwingung in Alkoholen $R\cdot OH$; Nr. 9—15 die Schwingung der Methylgruppe gegen den jeweiligen Rest; Nr. 19 die $C=C$-Schwingung, Mittel aus 29 Beispielen; Nr. 20 die $O=C$-Schwingung in Ketonen, Aldehyden, Karbonsäuren, Mittel aus 51 Beispielen; Nr. 21 die $C\equiv C$-Schwingung in Acetylenen, Mittel aus 12 Beispielen; Nr. 22 die $C\equiv N$-Schwingung, Mittel aus 42 Beispielen, Nitrile, Rhodanide usw. Nr. 5 und 16 gibt die Hauptschwingung in Methan CH_4; ob sie als Valenzschwingung angesehen werden darf, ist unsicher. — Der untere Tabellenteil enthält (außer Cl_2) doppelte und dreifache Bindungen, der obere Teil, einander gegenübergestellt, die Schwingungen für $H-X$ und $C-X$. Angegeben ist die Frequenz $\omega=\Delta\nu$ in cm^{-1}; daraus gerechnet die Federkraft f nach:

$$f=\frac{4\pi^2c^2}{L}\,\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\,\omega^2=5{,}863\cdot10^{-2}\,\mu\omega^2$$

in Dyn. cm^{-1}.

Ferner die Amplitude a aus $h\nu=\frac{1}{2}fa^2$, also

$$a=\sqrt{\frac{hL}{2\pi^2c}}\cdot\sqrt{\frac{1}{\mu\omega}}=8{,}187\cdot10^{-8}\sqrt{\frac{1}{\mu\omega}}\ \text{in cm.}$$

Tabelle VI.

Mehrfache Bindungen.

$x-y$	$K\cdot10^4$	$\bar{K}\cdot10^4$	$x=y$	$K\cdot10^4$	$\bar{K}\cdot10^4$	$x\equiv y$	$K\cdot10^4$	$\bar{K}\cdot10^4$
$C-C$	2,05	2,17	$C=C$	3,88	4,18	$C\equiv C$	6,32	6,26
$C-N$	2,22					$C\equiv N$	6,17	
$C-O$	2,25		$C=O$	4,49		$C\equiv O$	6,28	

endlich die „mittlere rücktreibende Kraft" entlang der Elongation, d. i. $K = \frac{1}{2} a f$. In den Formeln ist L die Loschmidtsche Zahl, c die Lichtgeschwindigkeit, ω in cm^{-1} gemessen, m_1 und m_2 das Atom- oder Molekulargewicht der Schwingungspartner.

Tabelle VI zeigt, daß die Größe K sich im Mittel bei einfacher, doppelter, dreifacher Bindung verhält wie

$$2{,}17 : 4{,}18 : 6{,}26 = 1{,}0 : 1{,}9 : 2{,}9$$

also mit hinreichender Näherung wie 1:2:3 [Kohlrausch (89)]. Es dürfte daher bis auf weiteres gestattet sein, K als ein quantitatives Maß für die chemische Bindekraft anzusehen.

Tabelle VII zeigt, daß diese Größe K insoferne additiv ist, als man die zwischen zwei Atomen X und Y wirkende „Bindekraft" näherungsweise darstellen kann als $K = K_x + K_y$, wobei K_x und K_y den betreffenden Atomen zugehörige atomare Kraftbeiträge K_a sind. In Tabelle VII werden solche ungefähre Werte für K_a angegeben [Kohlrausch (89)] und die sich daraus additiv ergebenden Werte für K den beobachteten (Tabelle V) gegenübergestellt. Daß es sich dabei nur um eine grobe Näherungsregel — die aber für Überschlagsrechnungen nützlich sein kann — handeln kann, folgt außer aus der Unsicherheit des experimentellen Materiales (K-Werte am flüssigen Zustand ermittelt, beeinflußt durch zwischenmolekulare Kräfte) auch aus der gleich zu besprechenden konstitutiven Beeinflußbarkeit der K. Daher kann auch keine bessere Übereinstimmung zwischen K_{ber} und K_{beob} erwartet werden.

Tabelle VII.

Additivität von K.

Atom	$K_a \cdot 10^4$	$X-Y$	K_{ber}	K_{beob}	$X-Y$	K_{ber}	K_{beob}
H	2,52	HJ	2,5	2,5	CJ	1,1	1,1
O	1,64	HBr	2,8	2,9	CBr	1,4	1,2
N	1,55	HS	3,0	3,1	CS	1,5	1,4
C	1,05	HCl	3,2	3,5	CCl	1,8	1,5
Cl	0,69	HC	3,6	3,6	CC	2,1	2,2
S	0,48	HN	4,1	4,5	CN	2,6	2,2
Br	0,30	HO	4,2	4,6	CO	2,7	2,3
J	0,0	HH	5,0	4,6	$ClCl$	1,4	1,3

b) Konstitutive Einflüsse.

Als Beispiele für die eben erwähnten konstitutiven Einflüsse, die sich in der geringen Abhängigkeit der Frequenz einer bestimmten Gruppe vom restlichen Bau des Moleküles äußern, sei zunächst in Tabelle VIII und IX die Variation der $C=O$- und $C-H$-Frequenz zusammengestellt. In der linken Hälfte von Tab. VIII stehen Substanzen der Konfiguration $H_3C \cdot CO \cdot X$, in der rechten $H \cdot CO \cdot X$ (nur Phosgen $Cl \cdot CO \cdot Cl$ bildet eine Ausnahme). Man sieht, daß sich die Substituenten X in bezug auf ihre frequenzerhöhende, die Bindung der $C=O$-Gruppe verfestigende Wirkung in beiden Fällen in ganz ähnliche Reihen einordnen.

Tabelle VIII.

Konstitutive Beeinflussung von ω (CO).

Substanz	ω	Substanz	ω
$H_3C \cdot CO \cdot OH$	1669	$H \cdot CO \cdot OH$	1647
$H_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$	1679	$H \cdot CO \cdot NH_2$	1670
$H_3C \cdot CO \cdot CH_3$	1714	$H \cdot CO \cdot C_6H_5$	1696
$H_3C \cdot CO \cdot H$	1716	$H \cdot CO \cdot CH_3$	1716
$H_3C \cdot CO \cdot OCH_3$	1740	$H \cdot CO \cdot OCH_3$	1717
$H_3C \cdot CO \cdot Cl$	1797	$Cl \cdot CO \cdot Cl$	1810
$H_3C \cdot CO \cdot Br$	1809		

Aus Tabelle IX sieht man welch starken Einfluß auf die Frequenz der $C-H$-Schwingung die Art der Besetzung der restlichen 3 Valenzstellen des C-Atoms hat; es sind jene Fälle zusammengestellt, bei denen an ein und demselben C-Atom nur ein einziges H-Atom gebunden ist (Ausnahme $H \cdot CO \cdot H$). Es hat ferner den Anschein, als ob jene Substituenten, die die $C=O$-Frequenz erhöhen, die $C-H$-Frequenz (O und H und Substituent am selben C-Atom gebunden) erniedrigen und umgekehrt; von einer Erweiterung des Beobachtungsmateriales sind hier noch interessante Einblicke in die atomare Kraftfeldbilanz zu erwarten.

Tabelle IX.

Konstitutive Beeinflussung von ω (CH).

Substanz	ω	Substanz	ω
$H \cdot CO \cdot CCl_3$	2867	$HC \cdot Cl_3$	3018
$H \cdot CO \cdot NH_2$	2882	$HC \cdot Br_3$	3021
$[H \cdot CO \cdot H$	2945]	$H \cdot C_6H_5$	3050
$H \cdot CO \cdot OH$	2951	$Cl \cdot HC=CHCl$	3078
$Cl_2HC \cdot CHCl_2$	2984	$Cl_2C=CHCl$	3082
$Cl_3C \cdot CHCl_2$	2985	$H \cdot C \equiv N$	3213
$Br_2HC \cdot CHBr_2$	2986	$HC \equiv CH$	3320

Tabelle X behandelt einen Effekt, der eine Zwitterstellung zwischen „Einfluß zwischenmolekularer" und „Einfluß innermolekularer" (konstitutiver) Kräfte einnimmt; es handelt sich um den Einfluß des Kristallwassergehaltes auf die Hauptschwingung des aus einer Gruppe (NO_3, SO_4) bestehenden Anions. Die Frequenz nimmt ab mit zunehmendem Wassergehalt; diese Abnahme scheint sich stetig fortzusetzen bei Übergang zur wässerigen Lösung, wo der Effekt wohl als rein zwischenmolekularer bezeichnet werden muß (vgl. die Zahlen für $LiNO_2$ in Tabelle IV

und X) [Schaefer (57), Gerlach (64), Embirikos (65), Krishnamurti (25)]. Die Feststellung des Wassereinflusses ist schon deshalb von Wichtigkeit, weil sie lehrt, daß nur Kristalle mit gleichem Wassergehalt verglichen werden dürfen, wenn z. B. der Einfluß des Kations auf die Frequenzen im Anion untersucht werden soll.

Tabelle X.

Einfluß des Kristallwassers.

$LiNO_3$		$Ca(NO_3)_2$		$Sr(NO_3)_2$	
anhydr.	1086	anhydr.	1064	anhydr.	1054
$+^1/_2 H_2O$	1073	$+4 H_2O$	1045	$+4 H_2O$	1054
$+3 H_2O$	1056			$+6 H_2O$	1053
				$+9 H_2O$	1044

Für Vergleiche der letztgenannten Art sind Beispiele in Tabelle XI gebracht. Nur $CaSO_4$ ist mit den andern Substanzen der gleichen Spalte nicht vergleichbar, da es nicht wasserfrei ist; wäre es dies, so wäre nach den sonstigen Erfahrungen mit einem größeren ω zu rechnen. Gerlach (64) faßt das Ergebnis seiner Untersuchungen [vgl. dazu Embirikos (65), Krishnamurti (25), Schaefer (57); ferner Messungen an Lösungen: Nisi (72), Dickinson-Dillon (88), Ramaswamy (85) usw.] folgendermaßen zusammen: Der Einfluß der Valenz (des elektrischen Feldes) des positiven Ions steigt mit abnehmender Ordnungszahl (abnehmendes Kationvolumen), er ist für doppelt geladene Kationen größer als für einfach geladene. Der Einbau von Kristallwasser in das Gitter setzt den Einfluß des Kationenfeldes auf das Anion herab, seine Schwingung nähert sich der des freien Anions in verdünnter Salzlösung. — Auch die Nitratsalzlösungen zeigen noch eine allerdings viel geringere Abhängigkeit der Frequenzverschiebung vom Kation und zwar sowohl von dessen Ordnungszahl als Valenz. — Viele interessante Überlegungen über den Zusammenhang zwischen Intensität der Anionenfrequenz und Natur der Bindung (kovalenter Bindungscharakter begünstigt den S.R.E.) wurden von Krishnamurti (25) an solche Beobachtungen an Kristallpulvern anorganischer Salze geknüpft. Doch kann auf die Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden.

c) S.R.E. und elektrolytische Dissoziation.

Von einiger Bedeutung versprechen jene Untersuchungen zu werden, die die quantitative Verfolgung der Intensitätsänderung der Ramanlinien in Elektrolyten variierter Konzentration zum Ziele haben; die derzeit vorliegenden Ergebnisse und ihre Interpretation möchte der Referent zwar noch nicht als endgültige, wohl aber als erfolgreiche Annäherung an diese auffassen. Nisi (72), Bell-Fredrikson (90), Woodward (87) haben an Schwefelsäure, Rao (69), Woodward (91), Kinsey (92), Sterling-Laird (93) an Salpetersäure gearbeitet. Rao, dessen Versuche die eingehendsten sind, kommt zu folgenden Ergebnissen: Das Ramanspektrum der Salpetersäure zeigt zwei Liniengruppen a ($\Delta\nu = 638$, 684, 1047 cm^{-1}) und b ($\Delta\nu = 956$, 1112, 1302 cm^{-1}); Gruppe a, insbesondere die starke Linie $a_1 = 1047$ kommt auch in Nitraten vor (vgl. z. B. Tab. IV und X) und wird dem NO_3-Ion zugeschrieben, der Rest dem HNO_3-Molekül zugeschrieben. Die Gruppe a verstärkt ihre Intensität bei abnehmender Konzentration bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab (Überlagerung von zunehmender Dissoziation und abnehmender Konzentration), die Gruppe b nimmt stetig ab. Quantitativ wurde die Intensitätsänderung an den starken Linien $a_1 = 1047$ und $b_1 = 1302$ verfolgt und daraus der Dissoziationsgrad bestimmt, der höher gefunden wurde, als aus der Leitfähigkeit berechnet wird; der Unterschied wird auf Unsicherheiten in den Annahmen der letzteren Berechnung geschoben.

d) S.R.E. und räumlicher Aufbau der Moleküle.

Daß Moleküle, die nach aller anderweitigen Erfahrung trotz verschiedener Bausteine ähnlichen räumlichen Aufbau aufweisen, ähnliche Schwingungsspektra liefern, ist nun an vielen Ramanaufnahmen sichergestellt. Als Beispiel sind in Fig. 8 die Spektren der Chlor- und Bromabkömmlinge des Methans zusammengestellt. In bezug auf die starken Linien ist der spektrale Typus für analogen Molekülbau in beiden Fällen derselbe, nur daß jene Schwingungen, an denen das Halogenatom beteiligt ist, entsprechend dem

Tabelle XI.

Beeinflussung einer Schwingung der Aniongruppe durch das Kation.

anhydr.		anhydr.		$+4 H_2O$		anhydr.		anhydr.	
$LiNO_3$	1086	$Ca(NO_3)_2$	1064	$Sr(NO_3)_2$	1057	Na_2SO_4	995	$CaSO_4$	> 1008
$NaNO_3$	1067	$Sr(NO_3)_2$	1054	$Cd(NO_3)_2$	1051	K_2SO_4	981	$SrSO_4$	999
KNO_3	1050	$Ba(NO_3)_2$	1047	$[Mn(NO_3)_2$	1040]	$(NH_4)_2SO_4$	974	$BaSO_4$	988
$AgNO_3$	1045	$Pb(NO_3)_2$	1045						
$(NH_4)NO_3$	1043								

großeren Gewicht von *Br* nach kleineren Werten verschoben sind. Ganz gleiche Erfahrungen macht man an vielen anderen Beispielen, z. B. wenn die Spektren der homologen Reihen $C_nH_{2n+1}X$ für verschiedene Substituenten X miteinander

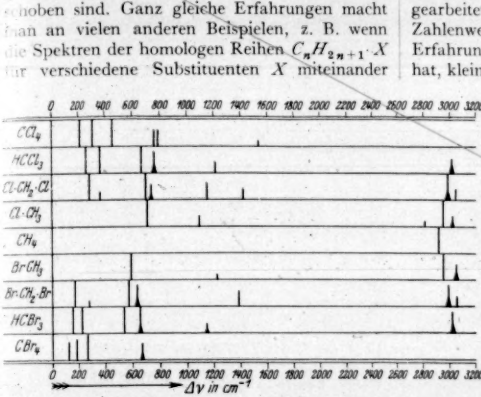


Fig. 8. Ramanspektra von Methan und Halogenmethanen.

verglichen werden (Lit. 15, XIII). Der Übergang von solchen qualitativen Feststellungen zu quantitativen Folgerungen ist jedoch schwierig.

Kennt man aus dem Ramanspektrum, oder sicherer (wegen der Möglichkeit des Ausfallens von Schwingungen im Streuspektrum) aus Ramanspektrum und Ultrarot-Absorption die Zahl und Frequenz aller Grundschwingungen des Moleküles, dann lassen sich Rückschlüsse auf den räumlichen Aufbau desselben nur ziehen, wenn Annahmen über das, die stabile Ruhelage der Atome definierende innermolekulare Kraftfeld gemacht werden; diesbezüglich werden zwei Ansichten vertreten. Schon Bjerrum (95) hat die Schwingungsmöglichkeiten des gewinkelten dreiatomigen Moleküles von zwei verschiedenen Annahmen ausgehend berechnet. Im „Valenzkraftsystem" wirken nur in der Richtung der Bindungen Zentral-(Valenz-)Kräfte; überdies ist eine Spannkraft vorhanden, die senkrecht zur ersteren wirkend, Deformationen (Verbiegungen) des Systems rückgängig macht und für Aufrechterhaltung der Winkel zwischen den Valenzkräften sorgt. Dieselbe Vorstellung hat später Andrews (und Mitarbeiter) (96) entwickelt und neuerdings Mecke (97) aufgegriffen. Das Bild entspricht gut den Vorstellungen des Chemikers, scheint aber bei räumlicher Konfiguration zu Schwierigkeiten zu führen. — Im „Zentralkraftsystem" wirken zwischen allen Atomen Zentralkräfte, auch in jenen Verbindungslinien (f'), entlang derer vom Chemiker keine Bindekraft vorausgesetzt wird. Diese Form der Theorie wurde von Dennison (98), Schaefer (99), Nielsen (101), Radakovic (102) u. a. für die einzelnen (einfachen) Molekülmodelle ausgearbeitet. Man wird verlangen müssen, daß die Zahlenwerte für f', einer Kraft, die die sonstige Erfahrung einzuführen nicht notwendig befunden hat, klein ausfallen gegenüber denen für f.

Im folgenden sollen nur einige Beispiele gebracht werden, bei deren Auswertung das Zentralkraftsystem vorausgesetzt ist. Es handelt sich um Moleküle von der Form XY, XY_2, XY_3, XY_4 und zwar, der Vergleichbarkeit wegen, speziell um Halogenide ($Y = Cl, Br, J$). Es wird immer die zwischen den ungleichartigen Atomen X und Y wirkende rücktreibende Kraft mit f, die zwischen $Y - Y$ wirkende mit f' bezeichnet; erstere entspricht bei zweiatomigen Molekülen der Valenzkraft. Im Falle XY_4 tritt in der Dennisonschen Theorie [vgl. Schaefer (99)] noch eine dritte Kraft auf, die K' genannt wird und nur von Null verschieden sein kann, wenn der Aufbau bestimmte Bedingungen erfüllt („statisch überbestimmtes System"); sie entspricht Federn zwischen den Molekülen, die auch im Ruhezustand in Spannung sind[1]). Die Federkräfte f, f', K' sind in Dyn. cm^{-1} ausgedrückt. Zur Betonung des analogen Verhaltens sind neben den Frequenzen $\Delta\nu$ auch die (geschätzten) relativen Intensitäten I und soweit bekannt, die Depolarisationsfaktoren ϱ [Bhagavantam (76)] angegeben.

XY_2 wurde als gewinkeltes Dreiecksmodell

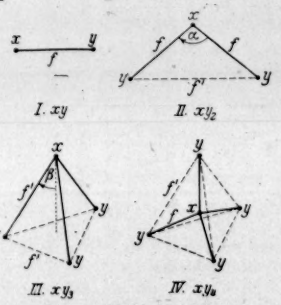


Fig. 9. Molekülmodelle.

(Fig. 9, II), XY_3 als höhensymmetrische Pyramide (Fig. 9, III), XY_4 als schwerpunktbesetztes Tetraeder (Fig. 9, IV) aufgefaßt.

Die Zahl der zu erwartenden Frequenzen wird im allgemeinen nicht überschritten (Ausnahmen speziell bei Kohlenstoffderivaten). Die

[1]) Der Referent hat Bedenken gegen diese Folgerung der Theorie.

Tabelle XII.

Molekülschwingungen und Molekülkonstante für die Formen $X \cdot Y$ und $X \cdot Y_2$.

$X \cdot Y$			$Y \cdot X \cdot Y$									
Substanz	$\Delta\nu$	$f \cdot 10^{-5}$	Substanz	ω_1		ω_2		ω_3		Molekülkonstante		
				$\Delta\nu$	I	$\Delta\nu$	I	$\Delta\nu$	I	$f \cdot 10^{-5}$	$f' 10^{-5}$	α
$(H_2C) \cdot Cl$	710	3,12	$Cl \cdot (CH_2) \cdot Cl$	734	$3b$	697	6	283	5	2,94	1,07	96°
$(H_2C) \cdot Br$	594	2,61	$Br \cdot (CH_2) \cdot Br$	634	$4b$	578	10	178	8	2,56	0,82	96°
$(H_2C) \cdot J$	522	2,15	$J \cdot (CH_2) \cdot J$	573	$4b$	487	10	119	5	2,09	0,57	111°

Zuordnung der beobachteten $\Delta\nu$-Werte zu den von der Theorie verlangten ω-Werten ist meist eindeutig, da gewöhnlich nur eine einzige Zuordnung möglich ist; sie wird auch durch die gleichartigen Polarisationsverhältnisse homologer Schwingungen gestützt. (Ausnahme anscheinend bei $HC \cdot Cl_3$ und $HC \cdot Br_3$, bei denen, beurteilt nach ϱ, die Werte für ω_2 und ω_1 zu vertauschen wären; Tab. XIII.) Die optisch nicht oder wenig aktiven Schwingungsformen ω_2 in XY_2, ω_1, ω_2 in XY_3 und XY_4 sind im allgemeinen im Streuspektrum an Intensität begünstigt.

Betrachtet man endlich die Aussagen dieser Tabellen über die Molekülkonstanten, so kann man sie immerhin als ermutigend bezeichnen. In den Kohlenstoffderivaten behält f so ziemlich seinen Wert, wenn die Atomart nicht geändert wird: 3,12 für CCl, 2,94 für CCl_2, 2,5 für CCl_3, 2,0 für CCl_4; f' ist im allgemeinen kleiner als f und die Winkel entsprechen jenen Werten, die nach der Tetraederkonfiguration von CH_4 für die Derivate zu erwarten ist. Wird andererseits eine bestimmte Konfiguration XCl_3 oder XCl_4 bei variiertem X verglichen, so zeigt sich ein (speziell in XY_3) plausibler Gang in den Werten von f.

Bei all dem muß man berücksichtigen, daß im flüssigen Zustand die Frequenzen gefälscht sein können, daß die theoretischen Überlegungen das Kraftfeld idealisieren, daß die vorausgesetzte Symmetrie der Modelle vielleicht nur eine Näherung darstellt und daß Fälle wie $(HC) \cdot Y_2$ oder $(H_2C) \cdot Y_2$ nicht ganz vergleichbar mit den andern Fällen und wahrscheinlich rechnerisch anders anzusetzen sind. — Bezüglich der Eigenschwingungen von Ionengruppen im Kristallen sei insbesondere auf die Untersuchungen von Schaefer-Matossi-Aderhold (57) verwiesen.

Das vom Experiment auf dem Gebiete des S.R.E. in den drei Jahren seit der Entdeckung bereitgestellte Versuchsmaterial ist so groß und

Tabelle XIII.

Molekülschwingungen und Molekülkonstante für die Form $X \cdot Y_3$.

Substanz	Lit.	ω_1			ω_2			ω_3			ω_4			Molekülkonstante		
		$\Delta\nu$	I	ϱ	$\Delta\nu$	I	ϱ	$\Delta\nu$	I	ϱ	$\Delta\nu$	I	ϱ	$f \cdot 10^{-5}$	$f' 10^{-5}$	β
$(HC) \cdot Cl_3$	K (94)	666	5	0,13	259	3	0,73	761	$1d$	0,5	366	5	0,22	2,5	2,1	72°
$(HC) \cdot Br_3$	K (94)	538	8	0,13	154	6	0,78	654	$5b$	0,5	222	$5b$	0,22	1,8?	2, ?	74°?
$P \cdot Cl_3$	Bh (76)	512	10	0,14	260	10	0,32	488	2	0,75	190	10	0,88	1,9	0,7	51°
$As \cdot Cl_3$	Bh (76)	410	10	0,17	193	6	0,33	370	$6b$	0,80	159	8	0,86	1,4	0,6	39°
$Sb \cdot Cl_3$	Bh (76)	360	*st*		155	*m*		320	*st*		130	*st*		0,87	0,6	34°
$Bi \cdot Cl_3$	Bh (76)	288	$10b$	0,13	130*	$8b$	0,5	240	$2b$	0,75	90*	$8b$	0,5	0,44	0,5	30°

* Fallen zusammen.

Tabelle XIV.

Molekülschwingungen und Molekülkonstante für die Form $X \cdot Y_4$.

Substanz	Lit.	ω_1			ω_2			ω_3			ω_4			Molekülkonstante		
		$\Delta\nu$	I'	ϱ	$\Delta\nu$	I'	ϱ	$\Delta\nu$	I'	ϱ	$\Delta\nu$	I'	ϱ	$f \cdot 10^{-5}$	$f' 10^{-5}$	$k \cdot 10^{-5}$
CCl_4	Tr	454	10	0,1	214	8	0,75	776	$6d$	0,75	311	8	0,8	2,00	0,60	—0,50
$SiCl_4$	(100)	422	10	0,14	148	5	1	608	$1b$	1	220	5	0,9	2,42	0,31	—0,36
$TiCl_4$		386	6	0,14	119	4	0,8	491	$2b$	0,5	139	2	0,8	2,20	0,22	—0,13
$SnCl_4$		367	10	0,38	104	5	1	401	$6b$	0,8	136	6	1	2,08	0,20	—0,10
$SnBr_4$		220	4	—	64	2	—	279	3	—	88	3	—	1,73	0,14	—0,14

vielgestaltig, daß in einem Bericht, wie dem vorliegenden, nicht viel mehr gegeben werden kann, als die theoretischen und experimentellen Ausgangspunkte und die Richtungen, in denen gearbeitet wird. Und selbst darin ist der Bericht nicht vollständig, denn die ganzen rein chemischen Probleme, zu deren Behandlung der S.R.E. mit großem Erfolg herangezogen wurde (Verhalten der geometrisch Isomeren, Nachweis von Isoformen, tautomeren Formen, Mischmolekülen und anderen Konstitutionsproblemen, Ununterscheidbarkeit optisch aktiver Substanzen u. a. m.) fanden keinen Platz, obwohl der zur Verfügung gestellte Raum bereits überschritten ist.

Trotz dieser enormen geleisteten Arbeit ist der Referent der Meinung, daß auch heute noch das Wort Ramans zu Recht besteht, das er anläßlich seines ersten Berichtes am 31. III. 1928 gebrauchte: We are obviously only at the fringe of a fascinating new region of experimental research . . .

Literaturnachweis.

1) A. Smekal, Naturwiss. **11**, 873, 1923.
2) K. Herzfeld, Zeitschr. f. Phys. **23**, 341, 1924.
3) A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **32**, 241, 1925; **34**, 81, 1925.
4) H. Kramers, W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **31**, 681, 1925.
5) C. V. Raman, K. S. Krishnan, Nature **121**, 501, 1928; **121**, 619, 711, 1928; Ind. Journ. of Phys. **2**, 387, 1928.
6) G. Landsberg, L. Mandelstam, Naturwiss. **16**, 557, 772, 1928.
7) Y. Rocard, C. R. **186**, 1107, 1928.
8) J. Cabannes, C. R. **186**, 1201, 1928.
9) E. Lommel, Wiedemanns Ann. d. Phys. **3**, 251, 1878.
10) P. Pringsheim, Naturwiss. **16**, 597, 1928; vgl. auch Hdb. d. Phys. **21**, Kap. 13, 1929.
11) R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928; **7**, 859, 1929; Phys. Rev. **36**, 1421, 1930; Journ. Frankl. Inst. **208**, 617, 1929.
12) P. Krishnamurti, Ind. Journ. **5**, 587, 1930.
13) G. Landsberg, L. Mandelstam, Zeitschr. f. Phys. **50**, 769, 1928; **58**, 250, 1929; **60**, 364, 1930.
14) St. Ziemecki, C. R. Krakau p. 3, 1930; Bull. int. Acad. Pol. A 309, 1930.
15) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, 13 Mitteilungen in Monatsheften der Chemie 1929 bis 31 und Wiener Berichten **138**, 1929: I p. 41, II p. 335, III p. 419, IV p. 607, V p. 635, VI p. 799; **139**, 1930: VII p. 77, IX p. 165, X p. 459, XIII p. 717.
16) A. Dadieu, XI. Wien. Ber. **139**, 629, 1930; Ber. D. chem. Ges. **64**, 358, 1931.
17) R. W. Wood, Phys. Rev. **33**, 1097, 1929; **35**, 1355, 1930.
18) F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. **15**, 234, 515, 1929; Phys. Rev. **34**, 367, 548, 1929.
19) F. Rasetti, Zeitschr. f. Phys. **61**, 598, 1930; **66**, 646, 1930.
20) P. Daure, Ann. de phys. **12**, 375, 1929.
21) J. C. McLennan u. Mitarbeiter, Trans. Roy. Soc. Canada III, **22**, 413, 1928; **23**, 19, 247, 279, 1929.
22) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930.
23) R. Bär, Nature **124**, 692, 1929.
24) A. C. Menzies, Nature **124**, 511, 1929; Phil. Mag. **8**, 504, 1929.
25) P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 1, 105, 113, 183, 633, 663, 1930.
26) C. V. Raman, K. S. Krishnan, Ind. Journ. Phys. **2**, 399, 1928; Proc. Roy. Soc. Lond. **122**, 23, 1929.
27) G. I. Pokrowski, E. A. Gordon, Annal. d. Phys. **4**, 488, 1930.
28) L. A. Ramdas, Ind. Journ. of Phys. **3**, 131, 1928.
29) S. L. Ziemecki, K. Narkiewicz-Jodko, Naturwiss. **17**, 876, 1929; Phil. Mag. **9**, 299, 1930.
30) G. Placzek, Proc. Amst. **38**, 832, 1930.
31) S. Bhagavantam, Ind. Journ. of Phys. **5**, 59, 603, 1930.
32) Cl. Schaefer, Zeitschr. f. Phys. **54**, 153, 1929 und Matossi, Fortschr. d. Chem. usw. **20**, Nr. 6, 1930.
33) J. Cabannes, Y. Rocard, Journ. de phys. **10**, 52, 1929.
34) L. Brillouin, Ann. de Phys. **17**, 88, 1922.
35) L. Mandelstam, G. Landsberg, M. Leontowitsch, Zeitschr. f. Phys. **60**, 334, 1930; Leontowitsch, Zeitschr. f. Phys. **61**, 548, 1930.
36) Ig. Tamm, Zeitschr. f. Phys. **60**, 345, 1930.
37) M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **35**, 557, 1925; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926; P. Dirac, Proc. Roy. Soc. **114** 710, 1927; O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **41**, 407, 1927; G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **43**, 1, 1927.
38) G. Placzek, Zeitschr. f. Phys. **58**, 585, 1929.
39) C. Manneback, Zeitschr. f. Phys. **62**, 224, 1930; **65**, 574, 1930; Nature **125**, 88, 1930.
40) B. Podolsky, V. Rojansky, Phys. Rev. **34**, 1367, 1929.
41) M. Muscat, Phys. Rev. **35**, 1262, 1930.
42) J. Cabannes, P. Daure, C. R. **186**, 1533, 1928; Trans. Far. Soc. **25**, 811, 1929; C. R. **191**, 1123, 1930.
43) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **1**, 301, 1929.
44) J. Cabannes, P. Salvaires, C. R. **188**, 907, 1929.
45) M. Vacher, C. R. **191**, 1121, 1930.
46) A. Bogros, Y. Rocard, Journ. de Phys. **10**, 72, 1929.
47) E. Gross, Zeitschr. f. Phys. **63**, 685, 1930; Naturwiss. **18**, 718, 1930; Nature **126**, 201, 400, 603, 1930.
48) C. F. Meyer, A. A. Levin, Phys. Rev. **34**, 44, 1929.
49) M. Czerny, Zeitschr. f. Phys. **34**, 227, 1925; **44**, 235, 1927; **45**, 476, 1927; **53**, 317, 1929.
50) G. B. Bonino, P. Cella, Nature **126**, **915**, 1930.
51) L. S. Ornstein, J. Rekveld, Zeitschr. f. Phys. **57**, 539, 1929; **61**, 593, 1930; **65**, 719, 1930.
52) S. C. Sirkar, Ind. Journ. of Phys. **5**, 593, 663, 1930.
53) J. Weiler, Verh. D. phys. Ges. **11**, 29, 1930.
54) R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.
55) R. Rao, Ind. Journ. of Phys. **3**, 123, 1928.
56) A. S. Ganesan, S. Venkateswaran, Ind. Journ. of Phys. **4**, 196, 1929.
57) Cl. Schaefer, F. Matossi, H. Aderhold, Physik. Zeitschr. **30**, 581, 1929; **31**, 801, 1930; Zeitschr. f. Phys. **65**, 289, 319, 1930.
58) Krishnamurti, Nature **125**, 463, 1930

59) E. O. Salant, A. Sandow, Science N. S. **69**, 357, 1929; Phys. Rev. **33**, 1096, 1929; **35**, 214, 1930; **36**, 1591, 1930.
60) S. Bhagavantam, Nature **126**, 502, 1930.
61) G. Breit, E. O. Salant, Phys. Rev. **36**, 871, 1930.
62) P. Pringsheim, B. Rosen, Zeitschr. f. Phys. **50**, 741, 1928.
63) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Physik. Zeitschr. **30**, 384, 1929; **31**, 514, 1930.
64) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930.
65) N. Embirikos, Zeitschr. f. Phys. **65**, 266, 1930.
66) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **31**, 695, 1930.
67) E. H. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **30**, 170, 1929; **31**, 509, 510, 699, 1930.
68) Venkateswaran, Ind. Journ. Phys. **3**, 105, 1928; Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B, **1**, 466, 1928.
69) R. Rao, Proc. Roy. Soc. Lond. **127**, 279, 1930; **130**, 489, 1931; Proc. Amsterdam **33**, 632, 1930.
70) G. Placzek, Proc. Amsterdam **33**, 832, 1930.
71) K. S. Krishnan, Ind. Journ. of Phys. **4**, 131, 1929.
72) H. Nisi, Proc. Imp. Acad. Tokyo **5**, 127, 407, 1929; Jap. Journ. of Phys. **5**, 119, 1929.
73) S. Venkateswaran, Phil. Mag. **7**, 597, 1929; Journ. Phys. Chem. **34**, 145, 1930; Proc. Roy Soc. **128**, 252, 1930; Ind. Journ. of Phys. **5**, 129, 145, 219, 1930.
74) P. Pringsheim u. Mitarbeiter, Zeitschr. f. Phys. **51**, 511, 1928; **58**, 1, 1929; **60**, 581, 1930.
75) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Ber. D. chem. Ges. **63**, 251, 1930; **63**, 1657, 1930.
76) S. Bhagavantam, Ind. Journ. of Phys. **5**, 35, 48, 59, 73, 169, 573, 603, 615, 1930.
77) A. Petrikaln, J. Hochberg, Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B **3**, 217, 405, 360, 1929; **4**, 299, 1929; **8**, 440, 1930; Zeitschr. f. Phys. **59**, 114, 1929.
78) G. Bonino, L. Brüll, Zeitschr. f. Phys. **58**, 194, 1929; Gazz. chim. Ital. **59**, 643, 660, 668, 675, 728, 1929.
79) M. Bourguel u. Mitarbeiter, Bull. Soc. Chim. **47/48**, 1349, 1365, 1930.
80) Y. Fujioka, Sc. Pap. Inst. Phys. Res. Tokyo **11**, 205, 1929.
81) N. N. Pal, S. N. Sengupta, Ind. Journ. of Phys. **5**, 13, 609, 611, 1930.
82) M. Pesteme, Wien. Ber. **139**, 667, 1930.
83) J. Söderqvist, Zeitschr. f. Phys. **59**, 446, 1930.
84) J. W. Williams u. Mitarbeiter, Proc. Acad. Am. **15**, 421, 1929; Journ. Frankl. Inst. **210**, 41, 1930; Phys. Rev. **34**, 380, 381, 994, 1929.
85) C. Ramaswamy, Ind. Journ. of Phys. **5**, 193, 1930.
86) H. Braune, G. Engelbrecht, Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B **10**, 1, 1930; **11**, 409, 1930.
87) L. A. Woodward, Physik. Zeitschr. **31**, 792, 1930; **32**, 212, 261, 1031.
88) R. G. Dickinson, R. T. Dillon, Proc. Nat. Ak. Am. **15**, 334, 1929.
89) K. W. F. Kohlrausch, Wiener Anzeiger S. 287, 1929; S. 54, 1931.
90) R. M. Bell, W. R. Fredrikson, Nature **125**, 892, 1930.
91) L. A. Woodward, Nature **126**, 58, 1930; Physik. Zeitschr. **31**, 792, 1930.
92) E. L. Kinsey, Phys. Rev. **35**, 284, 1930; **36**, 603, 1930.
93) V. Sterling, E. R. Laird, Phys. Rev. **36**, 148, 1930.
94) K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. **18**, 527, 1930; vgl. Nr. 15, IX.
95) N. Bjerrum, Verh. D. phys. Ges. **16**, 737, 1914.
96) D. K. Andrews, Phys. Rev. **34**, 1660, 1929; **35**, 662, 1422, 1930; **36**, 531, 544, 555, 563, 568, 1930.
97) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **64**, 173, 1930.
98) D. M. Dennison, Phil. Mag. **1**, 195, 1926; Astrophys. J. **62**, 84, 1925.
99) Cl. Schaefer, Zeitschr. f. Phys. **60**, 586, 1930.
100) B. Trumpy, Zeitschr. f. Phys. **62**, 806; **64**, 777, **66**, 790, 1930.
101) H. H. Nielsen, Phys. Rev. **26**, 205, 1924.
102) M. Radakovic, Wiener Ber. **139**, 107, 1930.
103) O. Specchia, N. Cim. **7**, 388, 1930.

Graz, 28. Februar 1931.

(Eingegangen 2. März 1931.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Ein einfacher Demonstrationsversuch über Wanderung und Raumladung von Luftionen.

Von H. Greinacher.

Der Reihe von Demonstrationsversuchen aus der Ionenlehre der Gase, die seinerzeit in dieser Zeitschrift[1]) beschrieben worden ist, sei hier ein weiterer angefügt, der die Wanderungsgeschwindigkeit von Luftionen und die durch die Ionen bewirkte Raumladung mit äußerst einfachen Mitteln zu zeigen erlaubt.

Ein Ring R aus dickem Draht von 1 m Durchmesser (Fig. 1) ist auf drei isolierende, 33 cm hohe Stützen gelegt (etwa Siegellack- oder Ebonitstäbe, die ihrerseits an Holzstäben angesetzt sein können) und ist mit einem Elektroskop E verbunden. In der Mitte des Rings befindet sich ein Ionisator; am besten eine Nähnadelspitze S, aus der man mit Hilfe einer kleinen, nicht zu nah aufgestellten Wimshurst-Elektrisiermaschine M Spitzenstrom austreten lassen kann. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß von einem bestimmten Punkte Ionen und zwar nur solche eines Vorzeichens ausgehen. Durch Kommutieren der Zuleitungen zu M können nach Belieben positive und negative Ionen ausgesandt werden.

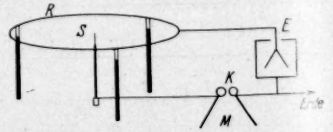


Fig. 1.

1) Diese Zeitschr. **19**, 188, 1918 u. **22**, 289, 1921.

Um nun die Wanderungsgeschwindigkeit von Luftionen zu zeigen und ihre Beweglichkeit, wenigstens der Größenordnung nach, zu bestimmen, wird das Elektroskop z. B. + aufgeladen (etwa durch Influenz mit einem angenäherten geriebenen Hartgummistab) und die Spitze mit dem —Pol verbunden. Nun dreht man die Maschine langsam. Das Elektroskopblättchen bewegt sich jetzt infolge der Influenz durch die sich aufladende Spitze und infolge des einsetzenden Spitzenstroms, der dem Ring —Ionen zuführt. Wenn der Ausschlag um ein Stück (vielleicht die Hälfte) zurückgegangen ist, schließt man die Kugeln K kurz. Das Blättchen macht jetzt, da S mit der Zuleitung plötzlich das Potential o annimmt, einen Sprung, wandert dann aber langsam und gleichmäßig herunter. Nach etwa 10 Sekunden bleibt es indessen praktisch stehen, nämlich dann, wenn die zuletzt von S ausgesandten Ionen den Ring erreicht haben. Die Zeit, welche die Ionen zum Durchwandern des Ringradius benötigen, ist also durch die Zeitdifferenz zwischen dem Kurzschließen von K und dem Stillstehen des Elektroskopblättchens gegeben. Indem man das Blättchen auf eine Skala an der Wand projizierte, wurden so folgende Zeiten gemessen:

	Spitze —	Spitze +
	7,0	8,6
	8,4	9,0
	7,6	8,0
	7,6	9,0
	8,0	9,5
	7,6	10,8
Mittel	7,7	10,4
		9,8
		9,6
	Mittel	9,4

Die Werte schwanken ziemlich stark, was weiter nicht verwunderlich ist, da bei den verschiedenen Versuchen Anfangs- und Endpotential des Elektroskops variierte und auch das Ende der Blättchenbewegung kein scharf definiertes war, es sozusagen auf den Abstand ankam, aus dem man das Blättchenbild an der Wand beobachtete. Hingegen erkennt man an den Mittelwerten den charakteristischen Unterschied in der Beweglichkeit der — und + Ionen. Ihr Verhältnis ergibt sich zu 9,4 : 7,7 = 1,22, während es für staubfreie, trockene Luft zu 1,35 für feuchte zu 1,10 angegeben wird[1]).

Bequem sieht man jedoch, daß die Ionen zur Wanderung eine nicht unbeträchtliche Zeit gebrauchen. Auch einen angenäherten Wert für die Beweglichkeit erhält man unter Einsetzung eines mittleren Wertes für das elektrische Feld. Da $r = vt$ und $v = u\frac{V}{r}$, so folgt

$$\text{Beweglichkeit } u = \frac{r^2}{V \cdot t}.$$

Nimmt man im Mittel für V etwa 250 Volt, für t etwa 10″ an, so folgt, da $r = 50$ cm, $u = \frac{50^2}{250 \cdot 10} = 1$, was der Größenordnung nach stimmt ($u^+ = 1{,}37$ und $u^- = 1{,}51$ für feuchte Luft).

Es bestünde natürlich keine Schwierigkeit, die Kapazität des Ringes, etwa durch Zuschalten eines Kondensators, zu vergrößern und das Potential während der Ionenwanderung sich nur wenig senken zu lassen und dementsprechend dann ein empfindlicheres Meßinstrument zu verwenden. So ließe sich ein genauerer Wert für $\frac{u^-}{u^+}$ bestimmen. Auch die wirkliche Feldverteilung im Ringzwischenraum ließe sich für eine Absolutmessung von u unschwer angeben, da die Ladungsverteilung auf einem System Kügelchen-Ring bekannt ist und somit das Potential sich aus $V = \int \frac{de}{a}$ berechnen läßt[1]). Hieraus erhielte man dann $v = u\frac{\partial V}{\partial x}$ (x Abstand vom Mittelpunkt) und da

$$v = \frac{dx}{dt}, \quad u = \frac{1}{t}\int_0^r \frac{dx}{\frac{\partial V}{\partial x}}.$$

Indessen ist zu beachten, daß hierin der Einfluß der Raumladung auf das elektrische Feld noch nicht berücksichtigt ist.

Daß aber eine nicht unerhebliche Raumladung infolge der Ionen vorhanden ist, kann man durch folgendes Experiment zeigen. Man läßt das Elektroskop ungeladen, zieht die Kügelchen K auseinander und dreht die Elektrisiermaschine (langsam). Nachdem das Elektroskop einen genügend großen Ausschlag erreicht hat, schließt man K wieder kurz. Nach dem hierdurch be-

1) Meyer u. v. Schweidler, Radioaktivität, S. 180, 1927.

1) Man erhält für das Potential eines Punktes im Abstand x vom Zentrum des Ringes, wie leicht zu zeigen, den Wert

$$V = \frac{e}{r}\left\{\frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{r}\right)^2 \sin^2\varphi}} - \frac{\varrho}{x}\right\}.$$

Hier bedeuten e die Ladung des Ringes, ϱ den (als klein gedachten) Radius des Kügelchens. Das Potential auf dem Kügelchen ist gleich o angenommen.

wirkten anfänglichen Sprung des Blättchens wandert dies dann, wie oben, langsam herunter und kommt wieder nach etwa 10″ praktisch zum Stillstand. Dieses Verhalten erscheint zunächst höchst merkwürdig, da hier ja keine Ionen an den Ring gewandert sein können. Die nach dem Kurzschließen von K im Ring vorhandenen Ionen sind gleichnamig geladen wie das Elektroskop, werden daher vom Ring abgestoßen und nach der Spitze zurückgetrieben. Die Elektroskopladung bleibt also nach Kurzschließen von K ungeändert. Hingegen nimmt der Ausschlag des Elektroskops ab, da die Raumladung abwandert. Es ist so, wie wenn ein mit dem Elektroskop gleichnamig geladener Körper langsam aus dessen Nähe entfernt würde. Das Blättchen kommt offenbar dann zum Stillstand, wenn die bei Kurzschließen von K gerade vor dem Ring befindlichen Ionen wieder an der Spitze angelangt sind.

Es erschien zunächst auffallend, daß die Influenzwirkung der Ionenladung so beträchtlich sein sollte, und glaubte man die Blättchenwanderung den ungenügend definierten elektrostatischen Verhältnissen (Tischplatte usw.) zuschreiben zu müssen. Dies erwies sich jedoch als nicht begründet. So sprach z. B. folgender Versuch für die Richtigkeit der ersten Auffassung. Es wurde die Rohrmündung eines Gebläses (Staubsauger) gegen den Ring gerichtet und der Versuch während des Windstroms wiederholt. Es zeigte sich, daß die Wanderungszeit des Blättchens jetzt auf unter die Hälfte herunterging (Fortblasen der Ionenwolke!). Auch die ungefähre Übereinstimmung der Zeiten beim früheren „Entladeverfahren" und dem jetzigen „Aufladeverfahren" kann als Bestätigung gelten. Besonders schön wird aber der unten beschriebene Rauchversuch die Wirkung der Raumladung zeigen. Zunächst seien noch einige der gemessenen Wanderungszeiten wiedergegeben.

Spitze −		Spitze +
8,4		11,4
9,0		10,0
10,0		9,8
8,0		11,4
7,8		10,4
8,0		8,6
7,4		10,8
8,6	Mittel	10,4
Mittel 8,4		

Hieraus ergibt sich ebenfalls $u^-/u^+ = 1{,}24$.

Das Aufladeverfahren läßt also gleichzeitig die Ionenwanderung und die Raumladung demonstrieren. Für die Ionenwanderung sind aber die Verhältnisse beim Entladeverfahren besser definiert. Hier werden nur die auf dem direkten Wege Spitze-Ring wandernden Ionen, dort aber auch die auf längeren Wegen (Tischplatte) zurückwandernden Ionen gemessen. Vielleicht sind auch die im zweiten Fall etwas größer gefundenen Zeiten hiermit in Zusammenhang zu bringen. Jedenfalls ging der Versuch auch, wenn man die Nadelspitze gleich nach dem Kurzschließen von K aus dem Ring entfernte, die Ionen also an die anderen Gegenstände abwandern ließ. Die Zeit wurde hierbei etwa gleich groß gefunden wie bei Anwesenheit der Spitze.

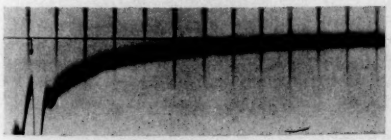
Um nun das Verhalten schwerer und damit wenig beweglicher Ionen zu zeigen, wurden die Experimente in rauchbeladener Luft wiederholt. Vor Ingangsetzung der Elektrisiermaschine wurden einige Mund voll Zigarettenrauch in den Ring geblasen. Bei der Auflademéthode beobachtete man jetzt, daß der Blättchenrückgang viel langsamer erfolgte. Ja, häufig setzte er merklich erst nach einigen Sekunden ein und dauerte dann 1 Minute und länger; zunächst ein Beweis dafür, daß, wie oben dargelegt, der Blättchenrückgang nicht von ungenügendem statischen Schutz, sondern von der Beschaffenheit der Luft herrührt. Der Versuch zeigt geradezu, daß eine Anordnung zwar statisch tadellos geschützt sein kann (geerdete Hüllen usw.), daß die Verhältnisse aber doch nicht definiert sind, wenn die Luft nicht raumladungsfrei ist (Schwankungen der Elektroskopeinstellung). Der Versuch zeigt im übrigen die wesentlich geringere Beweglichkeit der Rauchionen. Ein Unterschied für + und − Ionen wurde dabei nicht bemerkt.

Ein zunächst unerwarteter Effekt trat ein, als man die Entlademethode auf Rauchionen anwandte. Hier erfolgte zunächst normalerweise ein rascher Rückgang des Blättchens, der indessen bald zum Stillstand kam und dann in einen mehr oder weniger starken, längere Zeit andauernden Anstieg überging! Hier mußte also zuerst ein Teil der ungleichnamig geladenen Ionen an den Ring gewandert und nachher ein anderer Teil, ebenfalls ungleichnamig geladener Ionen, dem Felde entgegen, vom Ring abgewandert sein. Die Erklärung lag auf der Hand: Es sind zwei Ionenarten, Luft- und Rauchionen vorhanden. Die ersteren wandern wie früher, in kürzer Zeit an den Ring, die letzteren sind ungeheuer viel schwerer. Sie fallen daher entgegen der nach oben an den Ring ziehenden elektrischen Kraft zur Erde bzw. auf die Tischplatte oder aber werden durch Luftströmungen entführt. Bei diesem Experiment ändert sich der Blättchenausschlag aus zwei ganz verschiedenen Gründen 1. durch eine wahre Ladungsänderung infolge der ankommenden Ionenladung, und 2. durch eine scheinbare Ladungsänderung infolge der

verschwindenden Influenz der Raumladung. Durch das Absinken und Wiederansteigen des Elektroskopausschlages wird das Vorhandensein und verschiedenartige Verhalten zweier Ionensorten demonstriert. Es sei bemerkt, daß die Rauchionen selbst bei einer Aufladung des Ringes auf 2000—3000 Volt, noch nicht angezogen wurden, d. h, es erfolgte immer noch ein Wiederanstieg des Blättchens. Der Versuch kann bis zu einem gewissen Grade die Verhältnisse in einem Millikan-Kondensator vor Augen führen: Fallen der geladenen Teilchen bei ungenügendem Feld.

Besser als in Worten lassen sich die Versuchsergebnisse vielleicht durch Wiedergabe einiger Registrieraufnahmen beschreiben. Diese wurden folgendermaßen ausgeführt: An die Stelle, wo das projizierte Bild des Elektroskopblättchens entstand, wurde eine mit Bromsilberpapier beschickte Registriertrommel gebracht. Der etwa $^1/_2$ mm breite Spalt war horizontal gestellt. Um die Bewegung des Blättchens nachträglich genau ausmessen zu können, wurde an einer Stelle quer über den Spalt ein dünner Draht geklebt, der dann eine Null-Linie markierte. Um ferner auch den zeitlichen Verlauf meßbar verfolgen zu können, wurden Zeitmarken im Abstand von je 2″ hergestellt. Zu dem Zweck wurde direkt vor das Elektroskop ein Sekunden schlagendes Metronom gestellt, dessen Zeiger dann alle 2″ einmal in den Lichtweg pendelte. Bei den Aufnahmen 1—4 war die Registriergeschwindigkeit zwei- bis dreimal größer als bei 5—6. Der Registrierapparat wurde jeweils kurz vor dem Versuch in

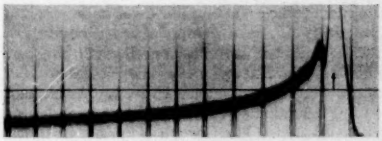
Nr. 1. Entladeverfahren, + Ionen.



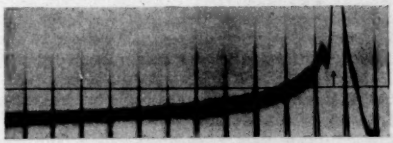
Nr. 2. Ebenso; — Ionen.

Gang gesetzt, so daß man den Gang des Blättchens auch während der Vorperiode verfolgen und insbesondere den Nullpunkt für die Zeitmessung (Kurzschließen der Kügelchen K) feststellen kann. Er ist übrigens auf den Aufnahmen noch besonders markiert.

Aufnahmen 1—2 geben nun den Verlauf beim Entladeverfahren (+ und —Ionen). Man sieht, daß der Blättchenrückgang sich auf über 10″ (5 Zeitintervalle) erstreckt und bei +Ionen eher

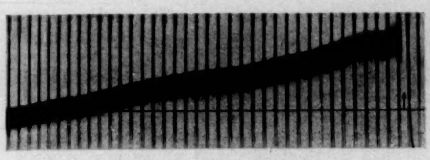


Nr. 3. Aufladeverfahren, + Ionen.

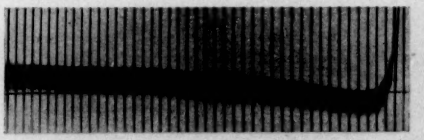


Nr. 4. Ebenso; — Ionen.

etwas länger andauert. Eine bestimmte Entladungszeit ist aber schwer anzugeben. Immerhin kann man die Zeitdauer, in der noch ein deutlicher Rückgang erfolgt, vielleicht zu 15″ bei (1) und zu 12″ bei (2) angeben. Aufnahmen 3 und 4 geben dann die Verhältnisse bei der Aufladem ethode. Man erkennt deutlich die Aufladeperiode während des Spitzenstroms, dann den



Nr. 5. Aufladeverfahren, + Luft- und Rauchionen.



Nr. 6. Entladeverfahren, ebenso.

Blättchenabfall, der ähnlich ausfällt wie bei der Entlademethode und im übrigen keinen ausgesprochenen Unterschied zwischen + und —Ionen aufweist. Aufnahme 5 gibt nun den Verlauf für +Ionen, wenn sich Rauch im Ring befand. Die Rückwanderung erfolgt hier sehr viel langsamer

als für Luftionen. Sie ist selbst nach 1′ noch lange nicht beendet. Man erkennt auch deutlich die Latenzperiode vor dem eigentlichen Rückgang. Bei einem anderen Versuch erfolgte anfänglich sogar eine leichte Zunahme und erst dann ein Rückgang, der erst sehr stark war und dann langsam ausklang. Aufnahme 6 zeigt endlich das unterschiedliche Verhalten der Rauch- und Luftionen bei der Entlademethode. Erst den Rückgang durch die ankommenden + Luftionen, dann den Wiederanstieg durch die abwandernden + Rauchionen. Die zweite Periode ist naturgemäß viel länger als die erste. Das Minimum, wo die beiden Effekte sich das Gleichgewicht halten, liegt bei etwa 8″. Läßt man sich nicht Zeit bis zur Beobachtung des Wiederanstiegs, so fällt die Entladungsdauer bei Anwesenheit von Rauch scheinbar geringer aus, was eine größere Beweglichkeit der Rauchionen vortäuschen würde. Selbst bei Wiederholung des Experimentes, ohne frischen Rauch, wurde noch ein leichter Wiederanstieg beobachtet. Ganz allgemein wird das Vorhandensein suspendierter Partikel (Staub) den Verlauf der Kurven zu verflachen suchen und so dazu beitragen, daß die Entladezeit nicht genau bestimmt werden kann. So wirkungsvoll daher die beschriebenen Versuche auch sein mögen, so wird man für exakte Beweglichkeitsmessungen doch besser eine der bekannten, bewährten Methoden verwenden.

Physikalisches Institut der Universität Bern, März 1931.

(Eingegangen 20. März 1931.)

Über die „Fortpflanzungsgeschwindigkeit" der Diffusion und ihre Messung.

Von Kurt Sitte.

(Aus dem Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag.)

§ 1. Wenn die Konzentration einer diffundierenden Substanz zur Zeit Null nur in einem begrenzten Raumteil von Null verschieden ist, sonst aber im ganzen Raum verschwindet, so folgt aus der Differentialgleichung der Diffusion, daß nach jeder noch so kurzen Zeit in jedem noch so weit entfernten Raumpunkt die Konzentration einen von Null verschiedenen Wert hat. Man sagt daher, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Diffusion unendlich groß ist.

Diese Aussage hat natürlich nur einen Sinn, wenn man sich auf den Standpunkt einer Kontinuumstheorie der Materie stellt. Sobald man sich die diffundierende Substanz aber aus Molekülen aufgebaut denkt, muß eine endliche Zeit vergehen, bis das erste Molekül in den betreffenden Raumteil gekommen ist. Die Frage, was dann als Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Diffusion aufzufassen ist, hat Frank[1]) gelöst. Er identifizierte sie mit der Geschwindigkeit, mit der sich das erste Teilchen, der sogenannte „Kopf" des Teilchenschwarmes, bewegt. Die mathematische Formulierung ist die folgende:

Wir beschränken uns auf die Diffusion in einer Richtung, die wir als x-Richtung wählen. Bekanntlich wird bei molekularem Aufbau der diffundierenden Substanz nach der Auffassung von Einstein und Smoluchowski bei gleicher Ausgangsverteilung nach einer Zeit t bei mehreren Versuchen die Konzentrationsverteilung nicht immer die gleiche sein. Wohl aber wird das arithmetische Mittel aus der Anzahl der Teilchen, die sich bei sehr vielen Versuchen mit der gleichen Anfangsverteilung nach der Zeit t zwischen x und $x + dx$ befinden, als Funktion $w(x, t)\,dx$ aufgefaßt, der Differentialgleichung der Diffusion

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \tag{1}$$

genügen. (D Diffusionskonstante.)

Frank vereinigt nun diese Auffassung mit der klassischen Lösung des Diffusionsproblems für den einfachen Fall, daß sich zur Zeit $t = 0$ alle Teilchen, N an der Zahl, in der Ebene $x = 0$ befinden:

$$w(x,t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{2}$$

Dann ist allgemein die Gesamtzahl der Teilchen, die zur Zeit t um eine Strecke, die größer als ξ ist, von der Ausgangslage entfernt sind:

$$W(\xi) = 2\int_{\xi}^{\infty} w(x,t)\,dx\,; \tag{3}$$

wenn wir das Gaußsche Fehlerintegral einführen

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2}\,dx$$

und die daraus abgeleitete Funktion

$$\Psi(x) = 1 - \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^{\infty} e^{-x^2}\,dx \tag{4}$$

1) Philipp Frank, Physik. Zeitschr. 19, 516, 1918.

können wir auch schreiben:

$$W(\xi) = N\Psi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}}\right). \tag{5}$$

Die Geschwindigkeit der Diffusion sei nun durch die Grenzabszisse dargestellt, jenseits derer sich nur ein Teilchen im Mittel befinde, also

$$W(\xi) = 1,$$

das heißt nach dem oben gesagten

$$\Psi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{1}{N}. \tag{6}$$

Denken wir die Gleichung

$$\Psi(x) = \frac{1}{N} \tag{7}$$

nach x aufgelöst, so erhalten wir eine Funktion

$$x = f(N), \tag{8}$$

die offenbar für wachsende N gleichfalls monoton wächst.

Das Gesetz für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Diffusion ist daher gegeben durch

$$\xi = 2f(N)\sqrt{Dt}. \tag{9}$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Diffusion ist also nicht konstant, wenn wir nicht speziell als „Geschwindigkeit" den in der ersten Sekunde zurückgelegten Weg γ betrachten

$$\gamma = 2f(N)\sqrt{D}.$$

Die klassische unendliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit erscheint hier als Grenzfall für unendliches N.

Auf die gleiche Weise leitet Frank auch das Gesetz für andere Spezialfälle ab, die aber hier nicht weiter berücksichtigt werden können.

§ 2. Da eine experimentelle Beobachtung dieser Art bisher nicht vorlag, schien eine Prüfung des Gesetzes (9) für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Diffusion von einigem Interesse zu sein. Da die Abhängigkeit des Weges des ersten Teilchens von der Teilchenzahl und der Zeit zu bestimmen ist, muß dazu eine Methode gewählt werden, welche nicht nur gestattet, die Teilchen der gleichkörnigen diffundierenden Substanz einzeln zu sehen, sondern auch ihre Zahl genau zu bestimmen.

Es wurde daher ein nach der Zsigmondyschen Keimmethode[1]) hergestelltes Goldhydrosol zur Untersuchung verwendet. Zur Herstellung der Keimlösung wurden 2,5 cm³ einer Lösung von $AuCl_3HCl \cdot aq$, deren Konzentration 0,25 g Au pro Liter betrug, mit 3 cm³ K_2CO_3 0,18 norm. und 120 cm³ besonders reinen Wassers versetzt und durch ätherische Phosphorlösung reduziert. Das für die Untersuchung verwendete Hydrosol wurde durch Reduktion von 2,5 cm³ der gleichen Goldchloridlösung mit 10 cm³ der Keimlösung, 3 cm³ K_2CO_3 und 120 cm³ besonders reinen Wassers durch Formol erhalten. Das so hergestellte Untersuchungsmaterial hatte sehr geringe Teilchengröße, wodurch ein rascherer Ablauf des Diffusionsvorganges erreicht wird, und wies auch nach längerer Zeit keine Spur von Koagulation auf.

Zur Beobachtung selbst diente ein Zeiss-Mikroskop, Okular Zeiss K 20, Objektiv Zeiss Apochromat 4 mm, n. A. 0,95, mit Kardioidkondensor. Die Diffusionskammer war im Prinzip den von Westgren[1]) vorgeschlagenen ähnlich: auf einem Objektträger wurde durch zwei in einem Abstand von etwa 1,5 cm parallel gelegte Pizeinfäden ein Deckglas festgekittet und dann ein Tropfen des Untersuchungssols an die eine offene Fläche gebracht. Durch die Kapillarkräfte wurde er natürlich sofort in das Innere gezogen, worauf die beiden freien Flächen gleichfalls mit Pizein verschlossen wurden.

Um im Ultramikroskop verschiedene Stellen der Kammer beobachten und die Bewegung einzelner Teilchen messend verfolgen zu können, wurde an dem festen Mikroskoptisch eine durch eine Mikrometerschraube mit Trommelteilung bewegliche schlittenartige Vorrichtung angebracht, an der der Objektträger mit der Kammer befestigt werden konnte. An der Mikrometerteilung konnten Verschiebungen der Kammer von $4 \cdot 10^{-4}$ cm festgestellt werden. Zur Messung der Bewegung innerhalb des Gesichtsfeldes diente ein im Okular befindliches Netzmikrometer mit 10 × 10 Teilen, von denen bei der verwendeten Vergrößerung einer $2{,}31 \cdot 10^{-3}$ cm entsprach.

Um die angegebene Anfangsverteilung herzustellen, wurden die Goldteilchen durch Zentrifugieren an eine Pizeinkante gebracht. Als Zentrifuge diente ein Synchronmotor mit vertikaler Achse, auf der ein Zentrifugieraufsatz von ungefähr 45 cm Länge angebracht war. Es mußte bei etwa 1500 Touren pro Minute rund eine Stunde zentrifugiert werden, um das Gesichtsfeld von Teilchen frei zu bekommen. Da bei den ersten Zentrifugierversuchen die Teilchen am Deckglas hafteten, wurde zur Füllung der Kammer das Ausgangssol auf das 50fache verdünnt, wodurch dieser Übelstand beseitigt werden konnte.

Nach beendigtem Zentrifugieren wurde die Kammer von der Zentrifuge abgenommen und auf das Ultramikroskop gebracht. Mittels der

1) Richard Zsigmondy, Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 65, 1906.

1) Arne Westgren, Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 66, 1914; Zeitschr. f. anorg. Chem. **93**, 215, 1915.

Mikrometerschraube wurde nun die Pizeinkante, an der sich die Teilchen angehäuft hatten, auf einen Strich des Okularrasters eingestellt. Die Kante leuchtet sehr stark und man kann sehr bald das Loslösen der Teilchen gut verfolgen. Nach einiger Zeit ist das Bild etwa das der Fig. 1:

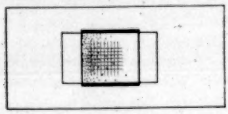


Fig. 1.

§ 3. Zur Prüfung der Theorie muß man zunächst die in der Formel (9) auftretenden Größen, den Diffusionskoeffizienten und die Teilchenzahl, bestimmen. Wie die Arbeiten von Svedberg[1]), Westgren und anderen zeigen, kann man bei derartigen Kolloiden stets Kugelgestalt der Teilchen annehmen und erhält für die Diffusionskonstante die Formel

$$D = B k T,$$

wobei $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$ (η Koeffizient der inneren Reibung, a Teilchenradius) die Beweglichkeit bedeutet, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur. D ist also bekannt, wenn man B angeben kann, und zur Bestimmung von B genügt die Kenntnis des Teilchenradius, der sich ja wieder aus der Ausgangskonzentration und der Teilchenzahl berechnen läßt. Es wurde jedoch zur Kontrolle noch eine Messung der Fallgeschwindigkeit ausgeführt und aus dieser gleichfalls der Teilchenradius bestimmt. Die Formel für die Fallgeschwindigkeit ist

$$v = \frac{\varphi(\delta_1 - \delta_2) g}{6\pi\eta a}.$$

(Es bedeutet φ das Teilchenvolumen, δ_1 seine Dichte, δ_2 die des Lösungsmittels, g die Schwerbeschleunigung.) Daher ist der Teilchenradius gegeben durch

$$a = \sqrt{\frac{9 v \eta}{2(\delta_1 - \delta_2) g}}. \qquad (10)$$

Zur Bestimmung der Teilchenzahl wurde das für die Untersuchung benützte Kolloid als Keimflüssigkeit zur Herstellung eines neuen gröberdispersen Sols benützt, bei dem die Brownsche Bewegung der Teilchen schon so gering war, daß wenigstens während einer kurzen Zeit die Anzahl der im Gesichtsfeld befindlichen Teilchen konstant blieb. Es wurde dann durch eine kreisförmige Blende ein kleiner Teil des Gesichtsfeldes abgegrenzt und an verschiedenen Stellen der Kammer die Teilchen ausgezählt. Dabei betrug der Durchmesser des ausgeblendeten Teiles $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ cm und die Tiefe der Kammer — gemessen durch scharfes Einstellen auf Verunreinigungen am Boden der Kammer und am Deckglas, gleichfalls an vielen Stellen — 15,68 μ. Man darf natürlich nicht vergessen, den an der Feinverstellung des Mikroskops abgelesenen Wert für die Kammertiefe noch mit $^4/_3$, dem Brechungsindex für Wasser, zu multiplizieren.

Die Auszählung ergab für das grobe Hydrosol eine Teilchenzahl von $6{,}67 \cdot 10^8$ pro cm³. Daher war die Teilchenzahl in der zur Untersuchung verwendeten Ausgangslösung $1{,}73 \cdot 10^{10}$ pro cm³ und in der zum Füllen der Kammer verwendeten auf das 50fache verdünnten Lösung $3{,}46 \cdot 10^8$. Aus diesen Zahlen und der Konzentration der verwendeten Goldchloridlösung ergibt sich das Teilchenvolumen $\varphi = 1{,}49 \cdot 10^{-17}$ cm³ und der Radius $a = 1{,}54 \cdot 10^{-6}$ cm.

Zur Bestimmung der Fallgeschwindigkeit wurden die Teilchen durch Zentrifugieren an die eine Pizeinkante gebracht, hierauf die Kammer am horizontal gestellten Mikroskop mit der betreffenden Kante nach oben befestigt und an einem Okularmikrometer, dessen Teilstriche $2{,}51 \cdot 10^{-4}$ cm entsprachen, die Fallzeiten zwischen den einzelnen Teilstrichen gemessen. Die Teilchen fallen infolge der Brownschen Bewegung bzw. der Diffusion natürlich nicht alle gleich schnell und man hat als Fallzeiten nicht die Durchgangszeiten des ersten Teilchens, sondern die des Teilchenmaximums zu nehmen. Die Ergebnisse aus zwei Beobachtungsreihen waren:

Tabelle I.

Fallstrecke in Teilstrichen	Fallzeit in Minuten	Fallstrecke in Teilstrichen	Fallzeit in Minuten
1	4 : 56	1	5 : 01
2	10 : 02	2	9 : 56
3	14 : 49	3	14 : 40
4	19 : 50	4	19 : 32
5	24 : 36	5	24 : 38

Mittelwert der Fallzeit für einen Teilstrich: 4 : 55,4
Mittelwert der Fallgeschwindigkeit: $8{,}4 \cdot 10^{-7}$ cm/sec.

Nun sind in Formel (10) alle auf der rechten Seite stehenden Größen bekannt und wir erhalten als zweiten Wert für den Teilchenradius $a = 1{,}51 \cdot 10^{-6}$ cm. Wenn wir den Mittelwert aus beiden Messungen für die Berechnung von B benützen, ergibt sich $B = 3{,}2 \cdot 10^6$ [CGS]. Damit ist auch die Diffusionskonstante bestimmt. Da es nicht möglich war, die Temperatur während aller Ver-

1) The Svedberg, Kolloidchemie.

suche konstant zu halten, wurde zur Bestimmung der Diffusionskonstante der Mittelwert der bei jeder Versuchsserie abgelesenen Temperatur benützt. Daraus ergab sich $D = 1{,}26 \cdot 10^{-7}$[CGS].

§ 4. Die eigentlichen Versuche bestanden nun in der Bestimmung der Entfernung eines Teilchens von der Ausgangskante in Abhängigkeit von N und t. Es gelingt, diese doppelte Abhängigkeit in einer einzigen Meßreihe zu ermitteln durch Einhalten des folgenden Vorganges: Durch eine Schar der Linien des oben erwähnten Netzmikrometers wurde das Gesichtsfeld in sechs gleichbreite Streifen senkrecht zur Ausgangskante geteilt. In jedem dieser Streifen wurde nun zu bestimmten Zeiten die Lage des am weitesten von der Kante vorgedrungenen Teilchens mittels der Mikrometerverstellung und der zweiten Schar paralleler Linien des Rasters abgelesen. Der Mittelwert dieser sechs zu einem t gehörigen Ablesungen liefert ein ξ, das zu jenem Wert N_0 gehört, der gleich der Gesamtanzahl der Teilchen in einem Streifen ist.

Kombiniert man die Ablesungen von je zwei Streifen derart, daß man von jeder Kombination das jeweils größere ξ aussucht und nimmt von den so erhaltenen 15 Werten das Mittel, so stellt dieser Mittelwert offenbar jenes ξ dar, das zur doppelten Teilchenzahl, $2N_0$, gehört, da ja die Gesamtzahl der Teilchen in zwei Streifen doppelt so groß ist wie in einem Streifen. Analog kann man durch Kombination von 3, 4, 5 und 6 Streifen die Werte von ξ für die Gesamtzahl $3N_0$, $4N_0$, $5N_0$, $6N_0$ ermitteln.

Es wurde also während einer Stunde in jeder der 6 Spalten von 10 zu 10 Minuten das erste Teilchen aufgesucht. Eine derartige Ablesung dauerte höchstens 10 Sekunden, eine Zeit, während der sich die Teilchen so wenig gegeneinander bewegen, daß man ohne großen Fehler die Messung in allen Streifen als „gleichzeitig" ansehen kann. Für jede dieser Zeiten liefert dann das oben geschilderte Verfahren die Abhängigkeit der ξ von N und man kann daher aus einer Meßreihe die Abhängigkeit der ξ von N und t ermitteln. Im ganzen wurden acht solche Meßreihen angestellt und aus ihren Resultaten die entsprechenden Mittelwerte gebildet.

§ 5. Bei der Berechnung der theoretischen Werte darf man nicht vergessen, daß die oben angegebene Lösung für ungehinderte Diffusion nach beiden Seiten abgeleitet ist, während in unserem Versuche die Diffusion nur in einer Richtung erfolgen konnte. Da aber bei der angegebenen Ausgangsverteilung der Verlauf der Diffusion zur Ebene $x = 0$ symmetrisch ist, wird man die entsprechenden theoretischen Werte bekommen, wenn man der Formel (9) statt der aus der Teilchenzahl pro Volumeneinheit und den geometrischen Dimensionen der Kammer berechneten Gesamtteilchenzahl den doppelten Wert zugrunde legt. Die genauen Daten der Kammer waren: Länge 1,4 cm, Tiefe 16,95 μ (Mittelwert aus 20 Einzelmessungen) und Streifenbreite $2{,}31 \cdot 10^{-3}$ cm. Daraus berechnet sich die Gesamtzahl der an der Diffusion in einem Streifen teilnehmenden Goldteilchen zu $1{,}896 \cdot 10^3$ und für die theoretische Berechnung ergibt sich $N_0 = 3{,}792 \cdot 10^3$ bzw. das 2-, 3-, 4-, 5- und 6fache.

Die Mittelwerte aus allen acht Meßreihen sind in Tab. II wiedergegeben. Die Vertikalreihen enthalten die auf die oben angegebene Weise bestimmten ξ-Werte für N_0 bis $6N_0$ zu den in der ersten Reihe angegebenen Zeiten. Als Einheit für die Wege sind cm $\cdot 10^{-2}$, für die Zeiten Minuten angenommen.

Tabelle II.

	N_0	$2N_0$	$3N_0$	$4N_0$	$5N_0$	$6N_0$
10	4,40	4,61	4,68	4,75	4,82	4,99
20	6,21	6,47	6,59	6,80	6,90	7,00
30	7,49	7,82	8,07	8,19	8,31	8,45
40	8,69	9,13	9,39	9,62	9,76	9,89
50	9,84	10,39	10,69	10,82	10,94	11,06
60	10,52	11,33	11,45	11,64	11,97	12,08

Tabelle III.

	N_0	$2N_0$	$3N_0$	$4N_0$	$5N_0$	$6N_0$
10	4,38	4,59	4,70	4,79	4,86	4,91
20	6,19	6,49	6,66	6,78	6,87	6,94
30	7,57	7,94	8,14	8,28	8,39	8,48
40	8,76	9,18	9,40	9,58	9,73	9,82
50	9,79	10,26	10,54	10,71	10,85	10,96
60	10,73	11,24	11,51	11,72	11,89	12,01

Die aus der Frankschen Formel (9) auf Grund der oben angegebenen Daten für N und D berechneten Werte sind in Tab. III eingetragen. Die Bedeutung entspricht genau der Tabelle II.

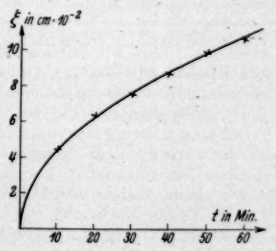


Fig. 2.

Fig. 2 stellt den Weg des ersten Teilchens bei konstantem N als Funktion von t dar; die Teil-

chenzahl ist N_0. Die ausgezogene Kurve entspricht den nach der Frankschen Formel berechneten Werten, die Kreuze den experimentell gefundenen.

Eine graphische Darstellung von ξ als Funktion von N bei konstantem t zeigt Fig. 3. Die

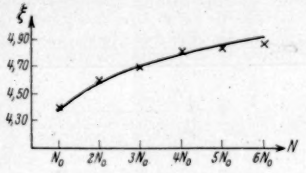


Fig. 3.

ausgezogene Kurve entspricht wieder den theoretischen Werten für $t = 10$ Minuten, die Kreuze den gemessenen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die gefundenen Werte mit den aus der Frankschen Formel berechneten außerordentlich gut übereinstimmen und die von Westgren zur Untersuchung derartiger Probleme eingeführte Methode sich auch hier sehr gut bewährt hat.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und mit Unterstützung von Herrn Prof. R. Fürth im Institut für theoretische Physik der deutschen Universität in Prag ausgeführt.

(Eingegangen 25. März 1931.)

Erwiderung auf die Bemerkung von Lothar Meyer über meine Notiz: „Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation von 1,2-Dichloräthan insbesondere unter Berücksichtigung der freien Drehbarkeit[1])."

Von R. Sänger.

Die von Lothar Meyer[2]) geübte Kritik an meiner Arbeit über die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation von 1,2-Dichloräthan könnte leicht zu Mißverständnissen führen. Ich glaube daher, daß es angebracht ist, um eine weitere Verwirrung zu vermeiden, wenn ich nochmals kurz das experimentelle Ergebnis meiner Untersuchungen zusammenfasse.

I. Die bei einem spezifischen Volumen von 406,3 cm³/g im Temperaturbereich von 333 bis 853 abs. an dampfförmigen 1,2-Dichloräthan ausgeführten Messungen ergeben einen gekrümmten Verlauf der Molekularisation P als Funktion der reziproken Temperatur (Tab. III, Fig. 3 P. 24). Es liegt nahe, eine solche Krümmung entweder als Assoziationseffekt, wie dies bei ähnlichen Erscheinungen von Smyth, Debye u. a. angenommen wurde, oder aber als Adsorptionseffekt, wie er von Zahn an Wasserdampf bei tieferen Temperaturen angetroffen wurde, zu deuten. Ich habe daher den Versuch für die tiefste Meßtemperatur bei einem größeren spezifischen Volumen ($v = 1196$ cm³/g) wiederholt und tatsächlich für dieselbe Temperatur eine größere Molekularisation P als vorher bei kleinerem spezifischem Volumen gefunden. Für die Temperatur 413° hingegen ergab eine nachträgliche Wiederholung mit geringerer Dichte innerhalb der Meßfehlergrenze keine merkliche Änderung von P. Leider mußten weitere Versuche bei noch größerem spezifischem Volumen aus technischen Gründen unterbleiben; sie sollen aber demnächst aufgenommen werden.

Den Untersuchungen kann entnommen werden, daß die Krümmung der Kurve $\left(P\left(\frac{1}{T}\right)\right)$ bei Verwendung genügend kleiner Dampfdichten verschwindet, und daher die Molekularpolarisation einen normalen Temperaturverlauf zeigt. Die ebenfalls an dampfförmigem 1,2-Dichloräthan, aber bei einem etwa viermal größeren spezifischen Volumen ausgeführten Messungen von Gosh, Mahanti und Sen Gupta[1]) bilden, auch bei Berücksichtigung des größeren mittleren Meßfehlers, für die obige Aussage eine starke Stütze. Der aus den letzteren Messungen sich ergebende optische Anteil von P ist etwas zu klein und das gefundene elektrische Moment (1,56) daher zu groß.

Legt man durch unsere Meßpunkte eine Gerade, wie in Fig. 4 P. 25 (bei Verwendung der Resultate der beiden oberen Meßtemperaturen und für die niedrigste Meßtemperatur nur das Resultat, das mit dem größeren spezifischen Volumen erhalten wird), so resultiert ein zu großer optischer Anteil von P und im Zusammenhang damit ein zu kleines elektrisches Moment. Eine Abschätzung ergibt, daß das Moment von 1,2-Dichloräthan zwischen 1,2 und 1,4 [2]) liegen muß.

Wesentlich an der ganzen Erscheinung ist nur die experimentelle Feststellung, daß bei genügender Verdünnung die Krümmung von $P\left(\frac{1}{T}\right)$ verschwindet. Ob die bei größerer Dampfdichte auftretende Krümmung von einer Assoziations- oder einer Adsorptionserscheinung herrührt, ist belanglos.

1) R. Sänger, Physik. Zeitschr. **32**, 21, 1931.
2) L. Meyer, Zeitschr. f. Phys. Chemie Bd **8**, 27, 1930.

1) Gosh, Mahanti und Sen Gupta: Zeitschr. f. Phys. **54**, 711, 1929.
2) $\times 10^{-18}$.

II. Interessieren wir uns aber woher die Krümmung im Verlaufe der Molekularpolarisation als Funktion der reziproken Temperatur bei Verwendung größerer Dampfdichten kommt, so ist hier folgendes zu sagen: Die Erörterung der Erscheinung als Assoziationseffekt soll lediglich einen Versuch zu einer Erklärung bilden, und man könnte mir höchstens vorwerfen — was aber Meyer nicht tut — die Wirkung einer Adsorption an den Kondensatorplatten zu wenig betont zu haben. Höchstwahrscheinlich werden beide Effekte zusammenspielen.

Wenn wir jetzt annehmen, daß auch Adsorption bei größeren Dampfdichten eine gewisse Rolle spielt, und zudem bedenken, daß das aus den Gasmessungen sich ergebende elektrische Moment von 1,2-Dichloräthan nur von der Größe 1,2 — 1,4 ist, resultiert ein beträchtlich kleinerer Assoziationsgrad als ihn Meyer aus meinen Meßdaten berechnet (Bemerkung 12)[1]).

III. Eine ganz andere Frage ist nun diejenige nach der Beurteilung des von L. Meyer[2]) gefundenen gekrümmten Verlaufes der Molekularpolarisation von 1,2-Dichloräthan gemessen als Lösung in Hexan. Wie weit aus dem dielektrischen Verhalten eines gelösten Stoffes Rückschlüsse auf seine molekularen Eigenschaften zulässig sind, und welche Schwierigkeiten dabei auftreten, möchte ich hier nicht erörtern, sondern nur auf eine demnächst erscheinende Arbeit von Bretscher hinweisen, in welcher die Verhältnisse auf Grund von sorgfältigen Messungen eingehend geschildert werden. Hier möchte ich nur bemerken, daß wenn man die Meyerschen Meßresultate $\left(P \text{ als Funktion von } \frac{1}{T}\right)$ aufträgt, die Kurve durchaus keinen stetig gekrümmten Verlauf aufweist, sondern bei der zweitobersten Versuchstemperatur einen deutlichen Knick zeigt, wobei dieser Meßpunkt (es sind jeweils deren zwei) mit den beiden Punkten, die den tieferen Temperaturen entsprechen, einen nahezu, innerhalb der Meßfehlergrenze, linear verlaufenden Ast bilden mit kleiner Neigung, während derselbe Meßpunkt mit dem für die oberste Meßtemperatur aufgezeichneten Resultate einen zweiten Ast festlegt, der zum erstgenannten Ast einen beträchtlichen Winkel bildet. Interessant ist dabei: In meiner Arbeit habe ich nahegelegt, daß der wahre Verlauf der Molekularpolarisation (d. h. für ein spezifisches Volumen, das keinen dichteabhängigen Effekt mehr zeigt) durch eine Gerade wiedergegeben wird, die etwas außerhalb der von mir eingezeichneten Geraden (Fig. 4, P. 25) liegen muß, daß sie aber auch weniger steil sein wird als der von Gosh, Mahanti und Sen Gupta gefundene lineare Verlauf. Sie besitzt also gerade ungefähr dieselbe Neigung wie der oben erwähnte zweite Ast der Meyerschen Meßpunkte. Dies möchte ich aber nur bei allem Vorbehalt einer weiteren experimentellen Überprüfung aussprechen.

Das aus Benzollösungen sich ergebende hohe elektrische Moment (1,85) deutet wohl auch wieder auf die bei Flüssigkeiten auftretenden Schwierigkeiten für eine befriedigende Interpretation dielektrischer Messungen.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.
26. Februar 1931.

(Eingegangen 6. März 1931.)

1) Bekanntlich kommen Abweichungen von der Troutonregel in beiden Richtungen vor; das sagt zur Genüge, daß keine weitgehenden Schlüsse aus einer Abweichung von der normalen Troutonkonstanten gezogen werden dürfen.

In der Fußnote 2) deutet Meyer darauf hin, daß wenn auch bei meinen, bei einem spezifischen Volumen von 806 gr/cm³ ausgeführten Gasmessungen möglicherweise noch Assoziationseffekte vorliegen sollten, dies jedensfalls bei seinen (bei einem zehnmal kleineren spezifischen Volumen des gelösten Stoffes) ausgeführten Messungen ausgeschlossen sei, da das Zwischenmedium eine Dielektrizitätskonstante von der Größe 2 besitze. Man darf aber nicht übersehen, daß das gegenseitige Potential zweier Partikel nicht nur eine Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Zwischenmediums ist, sondern auch eine Funktion des gegenseitigen Abstandes der Partikel. (Übrigens würde dies auch der Erklärung für [siehe Eucken, Handb. d. Chem. Physik. P. 219] die bei einigen Substanzen auftretende, größere Troutonkonstante als 21 widersprechen.)

Für ein Doppelmolekül von der Art des 1,2-Dichloräthans ist es, um zu einer mehr im chemischen Sinne aufzufassenden Darstellung des Assoziationseffektes zu gelangen, durchaus angebracht, in erster Näherung dessen elektrisches Moment gleich Null zu setzen.

2) L. Meyer, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **8**, 27, 1930.

BESPRECHUNGEN.

F. Skaupy, Metallkeramik. (Herstellung von Metallkörpern aus Metallpulvern.) Gr.-8°. VIII u 60 S. m. 18 Abb. Berlin 1930. Verlag Chemie. RM 6.—.

Für die Herstellung von Metallgegenständen aus Metallpulvern durch Sinterung oder Frittung hat der Verfasser treffend die Bezeichnung „Metallkeramik" geprägt; er gibt hier zum erstenmal eine zusammenfassende Darstellung dieses Teils der Metallkunde. Lebendig und anregend geschrieben, über allen Einzelheiten die größeren Gesichtspunkte niemals vergessend, nicht nur sammelnd und referierend, sondern stets durch eigene Ideen gewürzt, ist das Buch der

literarische Niederschlag der langjährigen Tätigkeit des Verfassers in einer leitenden Stellung bei der Osram K. G. Aber nicht nur von den technischen Anwendungen der Metallkeramik — zu nennen sind hier vor allem die Herstellung der Glühlampendrähte und der härtesten Schneidmetalle für Werkzeuge — ist in dem Buch die Rede, sondern vor allem auch von den physikalischen Grundlagen. Der ganze erste allgemeine Teil, der mehr als die Hälfte des Buches füllt, handelt von den Methoden zur Herstellung und Untersuchung der Metallpulver und deren Eigenschaften, von den Vorgängen bei der Erzeugung metallkeramischer Körper mit und ohne Bindemittel und von den Eigenschaften dieser Körper und enthält eine Menge von Dingen, die auch für den rein wissenschaftlich eingestellten Physiker von Interesse sein werden. Im zweiten Teil werden dann die speziellen und mehr technischen Fragen behandelt. Ein kurzer Anhang über weitere Anwendungsgebiete und über der eigentlichen Metallkeramik verwandte Verfahren beschließt das hübsche Buch. R. Seeliger.

E. Bloch, L'ancienne et la nouvelle theorie des Quanta. 417 S., mit 42 Fig. Paris 1930. Verlag Hermann. Brosch. Frs. 90.—.

Wenn auch sehr Vieles in der heutigen theoretischen Physik — glücklicherweise — noch durchaus im Fluß ist und des Problematischen noch recht viel bietet, ist ein gewisser klärender Abschluß doch in letzter Zeit immerhin so weit erreicht worden, daß man es wagen kann, in einer zusammenfassenden Darstellung über Erreichtes, derzeitigen Stand der Forschung und manche Ausblicke in die Zukunft zu berichten. Das vom Titelthema umschlossene Material ist allerdings so ungeheuer groß, daß in einem Buch vom Umfang des vorliegenden eine systematische und vollständige Behandlung ganz unmöglich gewesen wäre. Viele, vom Verf. übrigens schon in der Vorrede besonders erwähnte Probleme (Theorie der spez. Wärmen, Starkeffekt, Theorie der Röntgenspektren und der Bandenspektren, Elektronentheorie der Metalle, Theorie der Dispersion usw.) wurden deshalb sogleich beiseite gelassen, andere Fragen, wie insbesondere (leider!) die neuen Statistiken nur sehr flüchtig behandelt und wieder andere endlich, wie z. B. die Theorie des Photoeffekts noch nicht mit den Mitteln der Quantenmechanik angegriffen. Was übrig bleibt, genügt aber dank der Darstellungskunst des Verfassers, um den Leser ohne wesentliche Lücken im Aufbau der Deduktionen bis zu vollem Verständnis der heutigen theoretischen Anschauungen zu führen. Was dies Buch vor allem auszeichnet, scheint mir vor allem zu sein, daß mit wohltuender Pietät auch die älteren theoretischen Ansätze und Gedanken, so weit sie als dauernd wertvoll sich erwiesen haben, eine gerechte Würdigung erfahren und das Kind nicht wie so oft mit dem Bade ausgeschüttet wird und ferner, daß man stets von den einfachsten Dingen und dem experimentellen Material beginnend, über die älteren Theorien zu den modernsten Anschauungen geführt wird. Gerade dies wird das Buch auch für Studierende zur Einführung in die Gedankengänge der heutigen theoretischen Physik geeignet und wohl auch den mehr nach der experimentellen Seite hin eingestellten reifen Lesern die Lektüre schmackhaft machen. Wie weit das Gebotene in die letzten Entwicklungsstadien der Theorie hineinreicht, mögen die Überschriften der letzten acht von den insgesamt zwanzig Kapiteln zeigen: Die de Broglie-Wellen und die Experimente über die Wellennatur des Elektrons. Die Gleichung von Schrödinger. Einfachste Anwendungen der Wellenmechanik. Das Wasserstoffatom und die Interpretation der Schrödinger-Funktion. Die Matrizenmechanik. Kanonische Transformationen. Äquivalenz der beiden Quantenmechaniken. Das Prinzip der Unbestimmtheit. Die neuen Statistiken.

R. Seeliger.

Tagesereignisse.

Der Tagungsplan der 5. Hauptversammlung der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., die vom 28.—30. Mai 1931 in Wien stattfindet, ist soeben erschienen. Die Tagung wird sich mit dem wichtigen Thema „Trennen fester und flüssiger Stoffe" beschäftigen. Die bisher von bekannten Fachleuten der Filtertechnik angemeldeten 12 Vorträge versprechen einen ausgezeichneten Überblick über den Stand und die Entwicklung der für die gesamte chemische Wissenschaft und Technik so wichtigen Fragen der Trennung fester von flüssigen Stoffen zu geben.

Es werden ebenso die neuesten Methoden der Filtration im Laboratorium wie die im Betrieb und darüber hinaus auch der Dekantation, der Trennung fester Stoffe von Flüssigkeiten durch Zerstäubung und Kristallisation, des Klassierens und der Flotation, sowie einige Spezialfilter und spezielles Filtermaterial behandelt werden. Ferner werden auch neue Fragen aus der Rektifikationstechnik und der adsorptiven Gasreinigung zur Abhandlung gelangen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Paul Harteck für Chemie, an der Universität München Dr. Eugen Bamann für organische und pharmazeutische Chemie.

Ernannt: Der a. o. Professor der theoretischen Physik an der Universität Tübingen Dr. Alfred Landé in gleicher Eigenschaft an die Staatsuniversität zu Columbus Ohio, Assistent Dr. Hermann Schmid von der Technischen Hochschule Wien zum Dozenten für Physikalische Chemie ebenda, der Privatdozent an der Technischen Hochschule München Dr. August Kühl zum a. o. Professor für Optik ebenda, der a. o. Professor an der Universität Leipzig Dr. Bonifaz Flaschentraeger zum etatsmäßigen a. o. Professor für physiologische Chemie an der Universität Zürich.

Ehrung: Der Professor für Experimentalphysik an der John Hopkins Universität in Baltimore Md. Robert William Wood wurde von der Universität Berlin zum Ehrendoktor ernannt.

In den Ruhestand: Der Professor der Chemie am Heriot-Watt College in Edinburgh A. Archibald Bonn, der ord. Professor der Chemie an der Universität Wien Hofrat Dr. Rudolf Wegscheider.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Mathematik an der Universität München Geheimer Rat Dr. Aurel Voss, der ord. Professor der theoretischen Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Ing. Willy Steidinger (durch Flugzeugabsturz), der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität von Chicago Dr. Albert Abraham Michelson in Pasadena (Nobelpreisträger 1907), der frühere ord. Professor der Mathematik an der Universität von Birmingham R. S. Heath.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig
Druck von August Pries in Leipzig